



Emission électronique sous impact d'électrons : applications spatiales

Thomas Gineste

► To cite this version:

Thomas Gineste. Emission électronique sous impact d'électrons : applications spatiales. Physique de l'espace [physics.space-ph]. Institut Supérieur de l'Aéronautique et de l'Espace (ISAE), 2015. Français. NNT : . tel-01296729

HAL Id: tel-01296729

<https://hal.science/tel-01296729>

Submitted on 1 Apr 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut Supérieur de l'Aéronautique et de l'Espace (ISAE)

Présentée et soutenue par :
Thomas Gineste

Le 19 Novembre 2015

Titre :

Émission électronique sous impact d'électrons : applications spatiales

ED GEET : Génie électrique

Unité de recherche :

Département d'environnement spatial (ONERA)

Jury :

Directeur de thèse	M. Gilbert Teyssedre	LAPLACE
Codirecteur	M. Mohamed Belhaj	ONERA
Co-encadrant	M. Jérôme Puech	CNES
Rapporteur	Mme. Anouk Galtayries	Chimie ParisTech
Rapporteur	M. Mauro Taborelli	CERN
Président du jury	Pr. David Malec	LAPLACE
Examineur	Pr. Omar Jbara	LISM
Examineur	M. Philippe Mader	Thales

Avant-Propos

Ces trois années de thèses ont été des années riches en expériences et en rencontres. Je souhaiterais remercier toutes les personnes qui ont contribué à leur manière à ce que ces trois années soient finalement si courtes.

Je souhaiterais remercier en premier lieu les personnes qui m'ont permis de travailler sur ce sujet de thèse passionnant, c'est-à-dire tous mes encadrants de thèse. Merci à Mohamed pour sa grande pédagogie, son esprit critique et sa soif de compréhension de la physique et pour son soutien. Merci à Gilbert pour tous ses conseils et le partage de sa grande expérience. Merci à Jérôme pour son enthousiasme et sa confiance.

Je souhaiterais également remercier les personnes au sein du DESP qui m'ont aidé pendant ces travaux de thèses, je pense notamment à tous les techniciens qui partagent volontiers leur savoir-faire exceptionnel avec les nouveaux arrivants. Merci à Jean Pierre Chardon pour tous ses coups de mains et ses solutions techniques. Merci à Claude pour ses conseils et tous les prêts de matériel. Merci à Gaël et à Romain pour leurs coups de main réguliers. Merci à Stéphane mais plutôt pour ses talents à la belote.

Je remercie aussi toutes les autres personnes travaillant au sein du DESP, permanents, stagiaires et doctorants que j'ai côtoyé et avec qui j'ai partagé rire et bonne humeur mais aussi des discussions sur des sujets scientifiques et autres. Merci notamment à Pierre pour ses conseils régulier et son aide sur les problèmes de physique et de simulations SPIS (Souffrance Poussée de l'Intellect par la Simulation) ainsi qu'à Jean Charles. Merci à tous les permanents pour le partage de leurs connaissances sur leurs divers sujets. Merci aux anciens doctorants, Solène et Sarah pour leur aide et bon courage aux futurs docteurs.

Je remercie également mon entourage qui m'accompagne bon gré mal gré à commencer par mon amour Séverine pour son soutien et son amour sans faille ainsi que pour toutes les autres raisons qu'elle connaît déjà. Merci à mes amis Keke, Vincent, François, Kevin, Jérémy, Binou, Nico, Yohan, Chiara, Jérôme, merci d'être simplement là. Et pour finir Merci à mes parents, mon frère, mes grands-parents et à Michel.

Table des matières

INTRODUCTION.....	5
CHAPITRE I. ETAT DE L'ART	11
I.1. Présentation de l'application des composants en guide d'onde, de l'effet Multipactor et du domaine spatial	11
I.1.1. Composants en guide d'onde	12
I.1.2. Effet Multipactor	13
I.2. Définition de l'émission électronique et de ses paramètres	15
I.2.1. Physique de l'émission d'électrons secondaires.....	15
I.2.2. Physique de l'émission d'électrons rétrodiffusés.....	18
I.2.3. Distribution énergétique et convention énergétique	19
I.3. Distribution angulaire des électrons émis	21
I.4. Description des techniques de mesures expérimentales de caractérisation de l'émission électronique	24
I.4.1. Méthodes de mesure de rendement d'émission électronique	24
I.4.2. Mesure de rendement de rétrodiffusion par la méthode à grilles retardatrices	30
I.4.3. Méthode de mesure de l'énergie des électrons émis.	32
I.5. Principaux paramètres influençant l'émission électronique	36
I.6. Modèles d'émission électronique	48
CHAPITRE II. DÉVELOPPEMENT DU MOYEN EXPÉRIMENTAL CELESTE POUR LA CARACTÉRISATION DES PROPRIÉTÉS D'ÉMISSION ÉLECTRONIQUE DE MATÉRIAUX TECHNIQUES ET ACADÉMIQUES	53
II.1. Développement du moyen expérimental CELESTE pour la mesure de rendement d'émission électronique.	54
II.1.1. Remise en état d'une ancienne enceinte à vide	54
II.1.2. Mise sous vide.....	55
II.1.3. Choix de la méthode de mesure du rendement d'émission électronique.....	55
II.1.4. Conception des instruments internes : Porte échantillon, cage de Faraday et support de cage.....	58
II.1.5. Validation de la capacité de CELESTE à réaliser des mesures de rendement d'émission	59
II.2. Conception d'un dispositif de mesure permettant l'étude du rendement de rétrodiffusion	61
II.2.1. Principe du dispositif de mesure de rendement de rétrodiffusion	62
II.2.2. Conception du dispositif	63
II.2.3. Simulations numériques du comportement du dispositif	65
II.2.4. Validation expérimentales du dispositif	68

II.2.5. Mesures de rendement de rétrodiffusion de l'argent exposé à l'air	70
II.2.6. Contribution des électrons secondaires et rétrodiffusés au rendement d'émission.....	72
II.2.7. Limitations du dispositif.....	73
II.2.8. Synthèse	76
II.3. Développement d'un protocole expérimental permettant l'étude de l'évolution des propriétés de l'EE d'un matériau technique vers un matériau pur par décapages ioniques successifs.	76
II.3.1. Principe du protocole.....	76
II.3.2. Description des caractérisations effectuées pendant le protocole	78
II.3.3. Installation des équipements utilisés pour le protocole et passage sous ultravide.....	81
II.3.4. Calibration des équipements utilisés pour le protocole	83
II.3.5. Vérification par SPIS de la géométrie des instruments	90
II.4. Synthèse	90
CHAPITRE III. ETUDE DE L'ÉVOLUTION DES PROPRIÉTÉS D'ÉMISSION ÉLECTRONIQUE D'UN ARGENT TECHNIQUE VERS UN ARGENT PUR PAR DÉCAPAGES IONIQUES SUCCESSIFS.....	93
III.1. Evolution de composition chimique et de topographie de surface au cours du protocole	93
III.1.1. Evolution de la composition chimique de la surface de l'échantillon d'argent au cours du protocole	93
III.1.2. Cas de l'implantation de l'argon dans l'échantillon d'argent.....	101
III.2. Evolution des rendements d'émission au cours du protocole.....	103
III.2.1. Evolution du rendement à 300 et 1200eV au cours du protocole	103
III.2.2. Evolution du rendement de 20 à 2000eV au cours du protocole en fonction de l'angle d'incidence	110
III.2.3. Influence de la topographie de la surface sur les rendements d'émission en fonction de l'angle d'incidence	113
III.3. Spectre de pertes d'énergie	118
III.3.1. Évolution des spectres de perte d'énergie au cours du protocole	119
III.3.2. Comparaison des spectres d'émission avec la littérature	121
III.3.3. Evolution du flux et de l'intensité du pic d'électrons rétrodiffusés élastiques	124
III.3.4. Synthèse	127
III.4. Spectres d'émission électronique	127
III.5. Synthèse	132
CHAPITRE IV. ETUDE DE L'ÉVOLUTION DES PROPRIÉTÉS D'ÉMISSION ÉLECTRONIQUE D'UN ALUMINIUM TECHNIQUE VERS UN ALUMINIUM PUR PAR DÉCAPAGES IONIQUES SUCCESSIFS	135
IV.1. Evolution de composition et de topographie de surface au cours du protocole.....	135
IV.1.1. Evolution de la composition chimique de la surface de l'échantillon d'aluminium au cours du protocole.....	135

IV.1.2. Cas de l'implantation de l'argon dans l'échantillon d'aluminium	140
IV.2. Evolution des rendements d'émission au cours du protocole.....	141
IV.2.1. Evolution du rendement à 300 et 1200eV au cours du protocole	141
IV.2.2. Déphasage entre concentration en Al_2O_3 à la surface et son influence sur le rendement d'émission.	145
IV.2.3. Evolution du rendement de 20 à 2000eV au cours du protocole en fonction de l'angle d'incidence	147
IV.2.4. Influence de la topographie de la surface sur les rendements d'émission en fonction de l'angle d'incidence	152
IV.3. Spectres de pertes d'énergie.....	155
IV.4. Spectres d'émission électronique	161
IV.5. Synthèse	165
CHAPITRE V. EXTRACTION DES PARAMÈTRES DE MODÉLISATION DU RENDEMENT D'ÉMISSION ET CONSÉQUENCES DES ÉVOLUTIONS DE PARAMÈTRES PHYSIQUES SUR LE SEUIL DE DÉCLENCHEMENT DE L'EFFET MULTIPACTOR.....	169
V.1. Extraction des paramètres du modèle d'émission électronique d'Agarwal.....	169
V.1.1. Extraction des paramètres d'Agarwal dans le cas de l'argent	170
V.1.1. Extraction des paramètres d'Agarwal dans le cas de l'aluminium	173
V.2. Influence des paramètres physiques de l'émission secondaire sur le seuil de déclenchement Multipactor.....	175
V.3. Synthèse	178
CONCLUSION.....	181
REFERENCES.....	185
TABLE DES FIGURES.....	192
TABLE DES TABLEAUX	199

Introduction

L'émission électronique (EE) est un phénomène physique qui conduit à l'émission d'électrons d'un matériau lorsqu'il est irradié soit par des électrons, des ions ou soumis à toute autre source d'énergie ionisante. Il joue un rôle important dans de nombreux domaines scientifiques et techniques tels que la microscopie électronique à balayage, les accélérateurs à particules, amplificateurs, mais aussi dans des applications spatiales. En effet, les satellites, et en particulier les satellites de télécommunications permettent la transmission de l'information et les signaux transitent par tout un ensemble de composants radiofréquence (RF) tels que les composants en guides d'ondes, les lignes coaxiales, les circulateurs, etc.. Lorsque la puissance RF véhiculée est importante, l'émission électronique peut être à l'origine du déclenchement de l'effet Multipactor. Il s'agit d'un accroissement exponentiel de la densité d'électrons dans le vide du composant par résonance entre champ RF et émission électronique des parois. Cet effet néfaste peut conduire à la détérioration du composant soit progressive soit subite s'il donne naissance à un effet de décharge corona.

Les modèles d'émission électronique utilisés pour prédire le seuil de déclenchement du Multipactor sont basés généralement sur des mesures d'émission électronique tabulées et bien souvent réalisées sur des matériaux dits 'purs'. Or, les matériaux utilisés dans les composants RF sont des matériaux dits « techniques » c'est-à-dire exposés à l'atmosphère ambiante. Les propriétés d'émission électronique des matériaux techniques diffèrent de celles des matériaux purs car une couche de contaminants naturels s'est déposée à leur surface. Cela est susceptible de créer un écart entre les seuils réels de déclenchement du Multipactor et ceux prédis par les modèles.

En conséquence, lors de la conception des composants, la puissance admise est volontairement largement sous-dimensionnée afin d'éviter le déclenchement du Multipactor. Pour réduire ces marges de conception, il est nécessaire d'une part d'implémenter les propriétés d'émission des matériaux techniques dans les modèles d'émission et d'autre part d'affiner les modèles physiques d'émission électronique. La contamination inévitable des surfaces « techniques » impacte significativement l'émission électronique. Il est donc nécessaire d'évaluer les effets de la contamination sur les propriétés des électrons émis tels que la quantité représentée par le rendement d'émission, leur nature: secondaires et rétrodiffusés ou encore leur distribution énergétique.

De nombreuses études ont été menées sur les propriétés d'émission de matériaux purs et techniques depuis la découverte de ce phénomène physique par Austin et Starke [1] en 1902. Brönstein [2] et Bruining [3] par exemple ont caractérisé les rendements d'émission de

nombreux matériaux. Ils ont réalisé ces mesures sur des échantillons évaporés sous vide pour s'assurer de leur pureté et de leur propreté. Cela a permis de quantifier le nombre d'électrons émis en fonction de l'énergie incidente, mais sur des matériaux purs uniquement.

En revanche d'autres auteurs se sont penchés sur le cas des matériaux techniques, d'intérêt plus pratique puisque utilisés dans de nombreuses applications industrielles et scientifiques. Par exemple Baglin [4] et Hilleret [5] se sont intéressés à l'effet de l'élimination de l'eau déposée à la surface de métaux sur les rendements d'émission pour des matériaux utilisés dans des accélérateurs de particules tel que le LHC (Large Hadron Collider). Pour cela, ils ont chauffé aux alentours des 150°C les échantillons sous vide durant plusieurs minutes en réalisant des mesures de rendement d'émission régulièrement. Ils ont mis en évidence l'influence de l'eau et d'espèces carbonées déposées à la surface, sur les rendements d'émission.

D'autres auteurs ont préféré utiliser le décapage ionique à l'étuvage pour nettoyer les échantillons, comme Paparazzo et al [6], qui ont étudié l'influence de la contamination et de l'oxydation naturelle sur les spectres de pertes d'énergie de l'aluminium pur et technique. Ils ont éliminé les couches de contamination et d'oxydation et ils ont observé les évolutions de la composition de la surface par spectroscopie d'électron Auger (AES). Cela a permis d'étudier l'influence de la composition de la surface sur ces spectres pour trois étapes d'érosion. Cependant aucune mesure de rendement d'émission n'a été effectuée conjointement aux mesures de pertes d'énergie. De plus, la durée des étapes d'érosion, relativement longues, ne permettait pas une analyse fine de l'influence de la contamination, avec une forte résolution en profondeur (de l'ordre de la monocouche atomique).

La nature des électrons émis définit en partie leur distribution énergétique. Connaître la contribution des électrons secondaires et rétrodiffusés au rendement apporte donc de précieuses informations notamment pour la modélisation du seuil de déclenchement du Multipactor. Thomas et al [7], Reimer et al [8], Assa'd et El-Gomati [9], ont réalisé des travaux sur les méthodes de mesure de rendement et notamment de rendement de rétrodiffusion. Ils ont utilisé une méthode dite à 'grilles retardatrices' pour discriminer électrons secondaires et rétrodiffusés sur différents métaux. Cela a permis de séparer la contribution des électrons secondaires et rétrodiffusés au rendement d'émission. Cependant cette technique est difficile à mettre en œuvre et repose sur des hypothèses expérimentales telles que la connaissance précise de la transparence électrostatique de grilles polarisées ou encore l'absence de prise en compte de courants parasites collectés par les grilles polarisées positivement.

L'ensemble de ces études montrent que les propriétés d'EE de matériaux purs ont été largement caractérisées. Il en résulte que la physique de l'EE pour ces matériaux purs est bien comprise. Cela s'est traduit par le développement de modèles d'EE parvenant à reproduire fidèlement les rendements d'émission.

L'une des limites des études réalisées est que les protocoles et les paramètres expérimentaux utilisés n'ont pas permis, soit de clairement identifier l'influence de chaque nature de contaminant naturel sur les propriétés d'émission électronique, soit n'ont pas permis d'étudier finement cette influence. De plus, les méthodes utilisées pour séparer les contributions des électrons secondaires et rétrodiffusés au rendement total d'émission peuvent être simplifiées dans leur mise en œuvre et rendues plus fiable. Cette connaissance moins approfondie de la physique de l'émission électronique des matériaux techniques composés de plusieurs espèces chimiques à leur surface, conduit à une modélisation moins précise de leur rendement d'émission.

L'objectif principal de la thèse consiste à caractériser expérimentalement sous vide l'influence de la contamination naturelle sur les propriétés d'émission électronique de matériaux techniques utilisés dans des applications spatiales tels que l'argent et l'aluminium et tout particulièrement dans le cadre des applications RF. Ceci dans le but de fournir des données spécifiques et utile à la communauté du spatial mais aussi de contribuer à la compréhension et à la quantification du rôle joué par la contamination naturelle sur les propriétés d'émission de ces matériaux.

En effet, le temps écoulé entre la fabrication du composant RF, sa qualification, son intégration et le lancement du satellite est de plusieurs mois. Pendant ce temps le composant est le plus souvent en contact direct avec l'atmosphère ambiante non forcément caractérisée. Le cadre de cette thèse est défini par ce contexte applicatif. La contamination naturelle désignera l'adsorption d'espèces chimiques et éventuellement, l'oxydation ou la sulfuration d'une surface métallique exposée à l'atmosphère ambiante, supposée qualitativement indépendante du milieu urbain d'exposition.

Pour atteindre cet objectif, la première étape des travaux de thèse a consisté à concevoir et développer un moyen expérimental, nommé CELESTE, spécifique à l'étude des propriétés d'émission électronique de matériaux choisis, en fonction de leur état de contamination. Les méthodes nécessaires à la caractérisation des principales propriétés d'émission, telle que la mesure de rendement d'émission, ont été développées. Le rendement d'émission est constitué de deux composantes, le rendement d'émission secondaire et le rendement de rétrodiffusion. La connaissance du seul rendement d'émission n'est donc pas suffisante pour comprendre la physique de l'émission électronique. La prédiction précise du

seuil de déclenchement du Multipactor nécessite la connaissance de la proportion relative des électrons rétrodiffusés. D'un point de vue plus fondamental, la contribution au rendement des électrons secondaires et rétrodiffusés est une information importante sur la nature des électrons émis et donc sur les propriétés d'émission des matériaux. Par conséquent, un dispositif permettant de discerner la contribution des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés au rendement d'émission total [10] a été développé. A l'issue de cette première étape de développement expérimental, un protocole a été établi afin de répondre à la problématique de cette thèse : l'étude de l'influence de la contamination naturelle sur les propriétés d'émission électronique de l'argent et de l'aluminium. Ce protocole permet de caractériser l'évolution des propriétés d'émission d'un matériau en partant d'un échantillon technique (métal pur exposé à l'air) et en aboutissant à un échantillon débarrassé de cette contamination par décapage ionique progressif de sa surface.

Le moyen expérimental et les dispositifs nécessaires à l'étude de l'influence de la contamination sur les propriétés d'émission électronique ayant été mis en place, le protocole défini a donc été appliqué à un échantillon d'argent et d'aluminium. L'objectif a été de relier les évolutions des rendements d'émission, des spectres d'émission et des spectres de pertes d'énergie, aux évolutions de composition chimique de la surface déterminées par spectroscopie d'électrons Auger (AES). Pour cela, une première série de caractérisations a été effectuée (rendement d'émission en fonction de l'angle d'incidence, spectres d'émission, spectres de pertes d'énergie, etc.) sur les échantillons d'argent et d'aluminium technique afin de déterminer les propriétés d'émission du matériau à l'état initial. Cet ensemble de caractérisations a été répété après chaque étape d'érosion jusqu'à ce que les échantillons soient considérés comme nettoyés. Ceci dans le but d'obtenir les évolutions progressives des différentes propriétés d'émission des deux matériaux en partant de leur l'état contaminé jusqu'à leur état 'nettoyé'. Cette démarche a été suivie afin de mettre en évidence certaines évolutions de propriétés d'émission électronique des matériaux contaminés, dont les conséquences pratiques sur les applications spatiales peuvent être significatives.

Chapitre I. Etat de l'art

Cette thèse porte sur l'analyse des propriétés d'émission électronique de matériaux utilisés sur satellite. Dans ce premier chapitre, le cadre de l'application dans lequel ces matériaux sont utilisés sera en premier défini. La physique de l'émission électronique sous irradiation par des électrons de basse et de moyenne énergie sera détaillée. Les principaux paramètres influençant les propriétés d'émission des matériaux seront décrits en se basant sur une revue bibliographique. Un intérêt particulier sera porté sur les aspects de contamination naturelle des surfaces des métaux et leurs conséquences sur les propriétés d'émission. Dans le cadre de cette thèse, la compréhension de la physique de l'émission électronique et de ses principaux paramètres est abordée essentiellement par la mesure et l'étude expérimentale du phénomène. Une large partie de la thèse a d'ailleurs consisté à développer un moyen expérimental dédié à l'étude de l'émission électronique et à mettre en œuvre les techniques et protocoles de mesures associées. Par conséquent, une revue des différentes méthodes développées pour quantifier l'émission électronique et ses paramètres est réalisée. Une brève description des techniques de microanalyse utilisées au cours des travaux de thèse est donnée.

I.1. Présentation de l'application des composants en guide d'onde, de l'effet Multipactor et du domaine spatial

L'émission électronique est souvent à la source d'effets indésirables lorsqu'elle se produit sur un satellite en orbite terrestre. Les rayonnements ionisants provenant majoritairement du soleil, des vents solaires et des ceintures de radiation conduisent à une charge électrostatique négative ou positive du satellite selon la face irradiée (soleil ou terre). La compétition entre photoémission (face éclairée, charge positive) et l'émission électronique (face arrière, charge négative) conduit à la formation d'une différence de potentiel (ddp) entre la masse conductrice du satellite (face arrière et structure) et les panneaux solaires (diélectriques). Cette ddp connue sous le nom de situation de gradient inverse, peut générer une décharge électrostatique aboutissant dans certains cas à un arc électrique. Cet effet électrostatique est à l'origine des anomalies majeures observées en vol.

D'un point de vue plus localisé, l'émission électronique a aussi des conséquences négatives sur les applications radiofréquences (RF) qui constituent la motivation principale de ces travaux de thèse. En effet, dans les composants RF de charge utile des satellites et en particulier de télécommunication, (guides d'ondes, circulateurs, interconnecteurs...), l'émission électronique peut être à l'origine du déclenchement d'un effet néfaste appelé

Multipactor, qui est un phénomène d'avalanche électronique. L'argent, matériau tout particulièrement étudié au cours de ces travaux de thèse, est couramment utilisé dans divers composants RF. Le domaine d'utilisation des composants RF en technologie des composants en guides d'onde (composants particulièrement sensibles à l'effet *Multipactor*) ainsi que le phénomène d'effet *Multipactor* sont décrits dans les paragraphes ci-dessous.

I.1.1. Composants en guide d'onde

Les ondes électromagnétiques transmettant l'information transitent par les composants RF en guide d'onde. Les composants en guide d'onde permettent de conduire l'onde en limitant l'atténuation de celle-ci. Pour ce faire, les parois généralement usinées en aluminium sont entièrement revêtues d'une couche d'argent d'épaisseur micrométrique. La fréquence transmise ainsi que d'autres caractéristiques de l'onde (en fonction du composant) déterminent la taille ainsi que la forme du composant en guide d'onde. La demande en quantité d'information transmise ne cesse de s'accroître à l'ère du tout numérique. Cela conduit à un élargissement des gammes de fréquence des ondes utilisées pour transmettre ces informations, et tout particulièrement une orientation vers des fréquences de plus en plus hautes. L'augmentation de la fréquence des ondes conduit à une diminution générale de la taille des composants en guide d'ondes. Les ondes électromagnétiques induisent donc dans ces composants en guides d'onde de plus en plus fins (de l'ordre du mm), des champs électriques et magnétiques de plus en plus intense qui peuvent être encore accentués en certains points particuliers du composant en guide d'onde tel que les iris utilisés dans les filtres RF. Un exemple d'iris est représenté sur la Figure 1 avec le logiciel '*CST Studio*' [11] par Fil [12]. L'étranglement de l'onde induit lors de son passage dans l'iris un champ électrique si intense qu'il est susceptible de conduire au déclenchement du *Multipactor*. Le déclenchement intempestif de cet effet peut conduire à un dégazage local au sein du composant RF et peut dans certains cas conduire au déclenchement d'une décharge ionisée localisée de type corona susceptible de détruire le composant ou d'autres composants en amont.

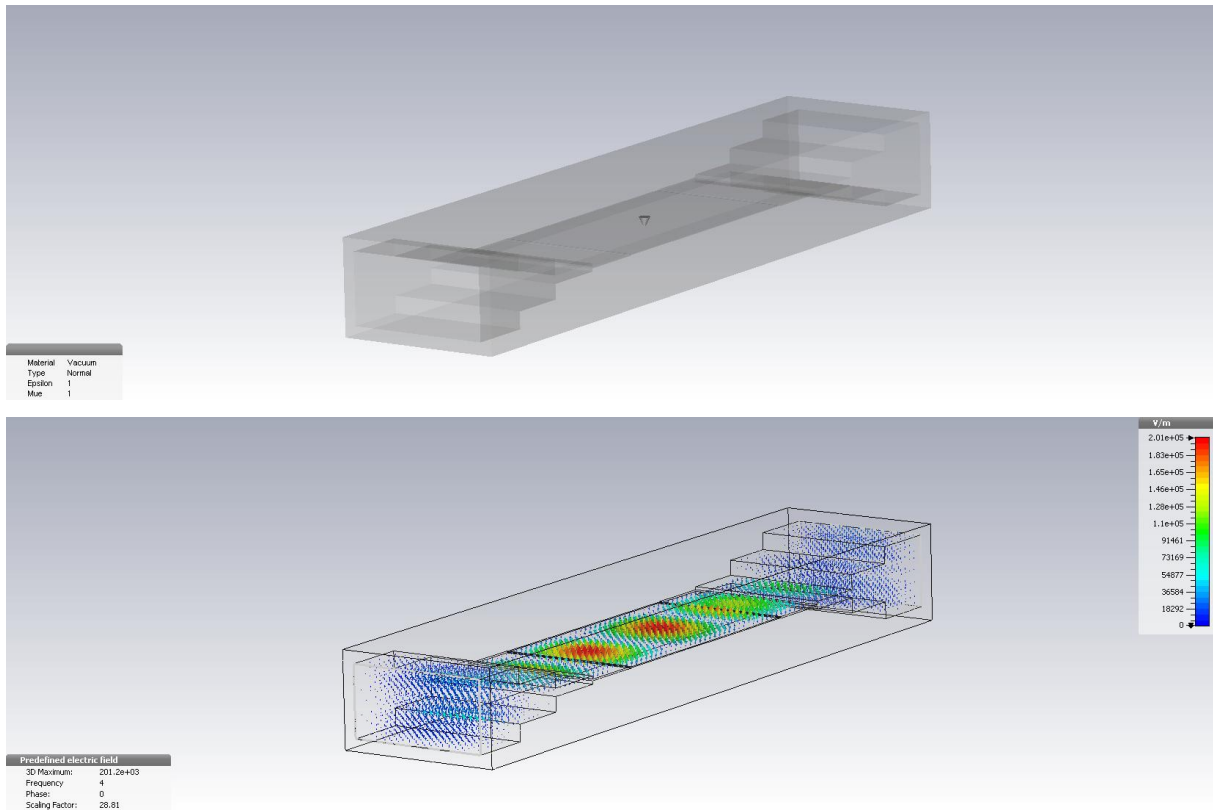


Figure 1. Représentation d'un iris de guide d'onde (haut) et de l'intensité du champ électrique généré par l'onde au sein du guide d'onde [11]réalisé par Fil [12]

I.1.2. Effet Multipactor

L'effet Multipactor peut se déclencher dans un milieu sous vide comme par exemple un composant en guide d'onde. Son déclenchement requiert qu'un électron libre, généré par l'ionisation d'un atome (par une source diverse), vienne percuter un matériau (paroi interne du composant). Si le rendement d'émission de ce matériau est supérieur à un, plusieurs électrons sont émis, augmentant ainsi la population d'électrons libres au sein du composant. Ces électrons, s'ils possèdent des propriétés particulières (énergie, angle d'émission, phase...) au regard du champ RF peuvent être accélérés par ce champ RF vers la paroi opposée. Si un phénomène de résonance se produit entre émission électronique et le champ RF, un nuage d'électrons libre se développe de manière exponentielle au sein du composant par un effet d'avalanche. La géométrie du composant comme la distance entre parois joue par exemple un rôle dans l'entrée ou non en résonance. La génération du nuage d'électrons par effet Multipactor entre deux plans parallèles est schématisée sur la Figure 2.

Le déclenchement du Multipactor est donc directement dépendant des propriétés d'émission électronique du matériau concerné. Ces propriétés sont la distribution énergétique,

la distribution angulaire, le rendement d'émission, le type d'électrons (rétrodiffusés ou secondaires).

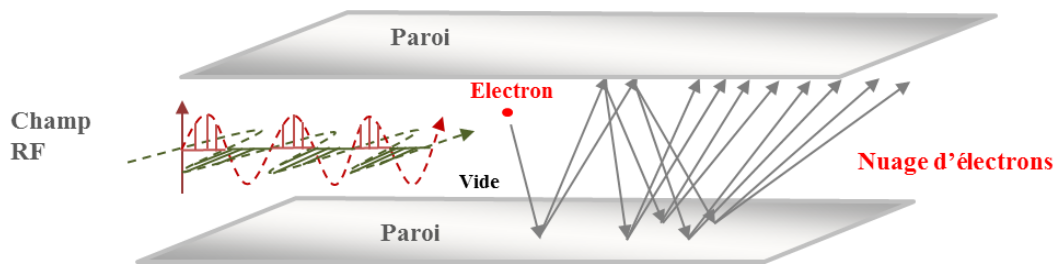


Figure 2. Représentation schématisée de l'effet Multipactor à deux parois.

Afin d'illustrer le déclenchement de l'effet Multipactor dans le cas d'un guide d'onde, la Figure 3 représente la densité électronique ainsi que leur distribution énergétique (eV) générée par cet effet dans l'iris d'un composant en guide d'onde simulé par le logiciel 'CST Studio'. La proximité des parois liées à la géométrie de l'iris ainsi que la fréquence du champ RF couplé à l'émission électronique provoquent le déclenchement de l'effet Multipactor. Cela se traduit par l'accroissement de la densité d'électrons libres au sein de l'iris.

La principale conséquence négative que peut engendrer le déclenchement du Multipactor est la dégradation progressive de l'intérieur du guide d'onde. En effet, des atomes résiduels neutres présents dans le composant en guide d'onde ou désorbés suite aux irradiations électroniques, peuvent participer au développement de décharges au sein du guide d'onde. Pour résumé, l'effet Multipactor conduit à une érosion progressive des parois et donc à un effet Corona causant la destruction du composant RF.

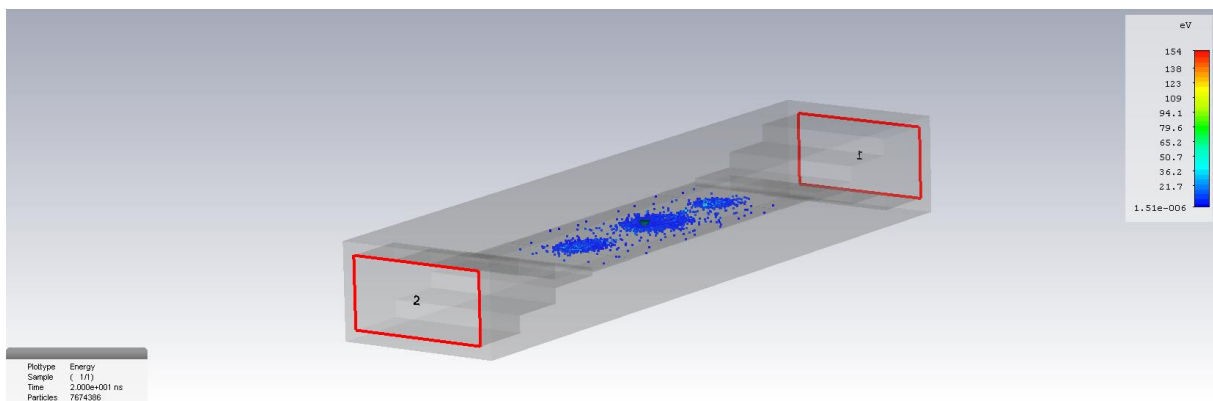


Figure 3. Représentation de la densité électronique et de leur énergie (eV) lors d'une simulation Multipactor dans l'iris d'un guide d'onde réalisé par Fil [12]

Une bonne estimation par la voie de la modélisation du seuil de déclenchement de l'effet Multipactor nécessite d'implémenter des informations précises sur les propriétés d'émission des matériaux utilisés dans les guides d'onde et en particulier le rendement d'émission aux basses et très basses énergies. En effet, les électrons les moins énergétiques sont les plus susceptibles d'être entraînés par le champ RF. Les points clefs des courbes de

rendement nécessaires à la modélisation du seuil de déclenchement de l'effet Multipactor sont décrits dans la partie I.4.1 consacrée à la mesure des rendements d'émission.

I.2. Définition de l'émission électronique et de ses paramètres

L'objectif est ici de définir le phénomène physique d'émission électronique (EE). Pour cela il est nécessaire de préciser la nature des électrons émis et l'énergie avec laquelle ils sont émis, mais aussi les interactions électron-matière qui conduisent à leur émission. Lorsqu'un matériau est irradié par des électrons, appelés électrons primaires, ce matériau est susceptible d'émettre des électrons. Ce sont soit des électrons secondaires, qui sont des électrons excités issus du matériau, soit des électrons primaires rétrodiffusés. La physique d'émission de ces deux types d'électrons diffère comme détaillé ci-dessous.

I.2.1. Physique de l'émission d'électrons secondaires

Un électron secondaire est un électron du matériau excité et mis en mouvement lors de son interaction avec un électron primaire suffisamment énergétique. Il peut sortir dans le vide (être émis) ou alors se thermaliser par des interactions élémentaires successives et rester dans le matériau. Le processus d'émission d'un électron secondaire peut-être décrit en trois étapes principales. Dans un premier temps l'électron primaire transfère de l'énergie en mettant en mouvement un électron du matériau. Cette première étape est appelée la génération. Cet électron secondaire mis en mouvement doit ensuite se déplacer à travers l'épaisseur de matière qui le sépare de l'interface matériau-vide afin d'être émis. Cette seconde étape s'appelle le transport. La dernière étape est le franchissement de la barrière de potentiel matériau-vide.

Les électrons secondaires sont générés par les électrons primaires suffisamment énergétiques pour les mettre en mouvement. Cependant, ils sont mis en mouvement avec une énergie relativement faible, typiquement de quelques eV à quelques dizaines d'eV. Leur énergie relativement faible ne leur permet pas de se déplacer sur des grandes distances dans le matériau. En effet, leurs interactions élastiques et inélastiques avec les électrons, les plasmons, les phonons, les noyaux réduisent la probabilité qu'ils atteignent la surface avec suffisamment d'énergie pour franchir la barrière de potentiel matériau-vide. Les électrons secondaires qui peuvent s'échapper du matériau sont donc exclusivement ceux générés proche de la surface. Il est donc pratique de définir une profondeur moyenne d'échappement qui correspond approximativement à la profondeur à partir de laquelle aucun électron secondaire

généralisé ne pourra être émis. La cascade électronique générée par un électron incident conduisant uniquement à la génération d'électrons secondaires est représentée sur la Figure 4.

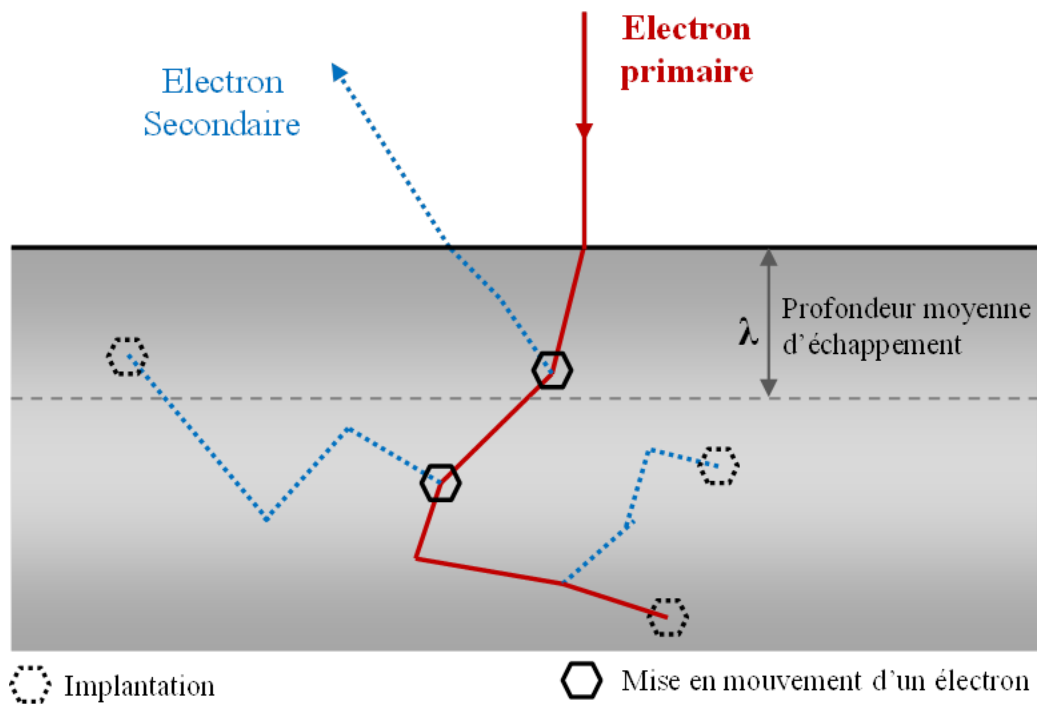


Figure 4. Schéma de génération, de transport et d'émission d'électron secondaire

Cette profondeur moyenne d'échappement dépend en partie de la probabilité d'interaction des électrons secondaires générés avec les électrons et les atomes du matériau. Le cas des métaux peut être différencié de celui des diélectriques. Généralement, la profondeur moyenne d'échappement dans un métal est plus faible que dans un isolant. Dans les deux cas les électrons secondaires vont interagir individuellement ou collectivement avec les électrons et les noyaux, mais les énergies d'activation de ces interactions sont différentes. Dans un métal, les interactions avec les électrons les moins liés, c'est-à-dire les électrons de la bande de conduction nécessitent une énergie d'activation de quelques eV à quelques dizaines d'eV. Le nombre d'interactions possibles est important compte tenu de la grande quantité d'états accessibles dans la bande de conduction non remplie. En revanche dans le cas d'un diélectrique parfait les électrons secondaires ne peuvent interagir et mettre en mouvement que des électrons de la bande de valence et donc des électrons plus fortement liés. Ils doivent pour cela posséder une énergie supérieure à l'énergie de gap de l'isolant (quelques eV) comme cela est illustré sur le schéma de bande sur la Figure 5. Hors, les électrons secondaires générés ont en majorité une énergie inférieure à 10eV [13] insuffisante pour exciter des électrons du matériau. La probabilité d'interaction électron secondaire-électron du diélectrique, et donc d'une perte d'énergie conséquente, est plus faible que dans le cas des métaux. Les interactions avec des vibrations de réseau appelées phonons, sont présentes dans les deux types de

matériaux avec des énergies d'activation très faibles, de l'ordre de 1 à 100 meV. Elles sont cependant très minoritaires devant les interactions individuelles électrons-électrons dans le cas des métaux et sont souvent négligées. Par conséquent, le nombre plus important d'interactions de faible énergie (électron-électron, électron-plasmon) susceptible de ralentir les électrons secondaires dans un métal comparé à un diélectrique induit une profondeur moyenne d'échappement des électrons secondaires plus faible dans le cas d'un métal.

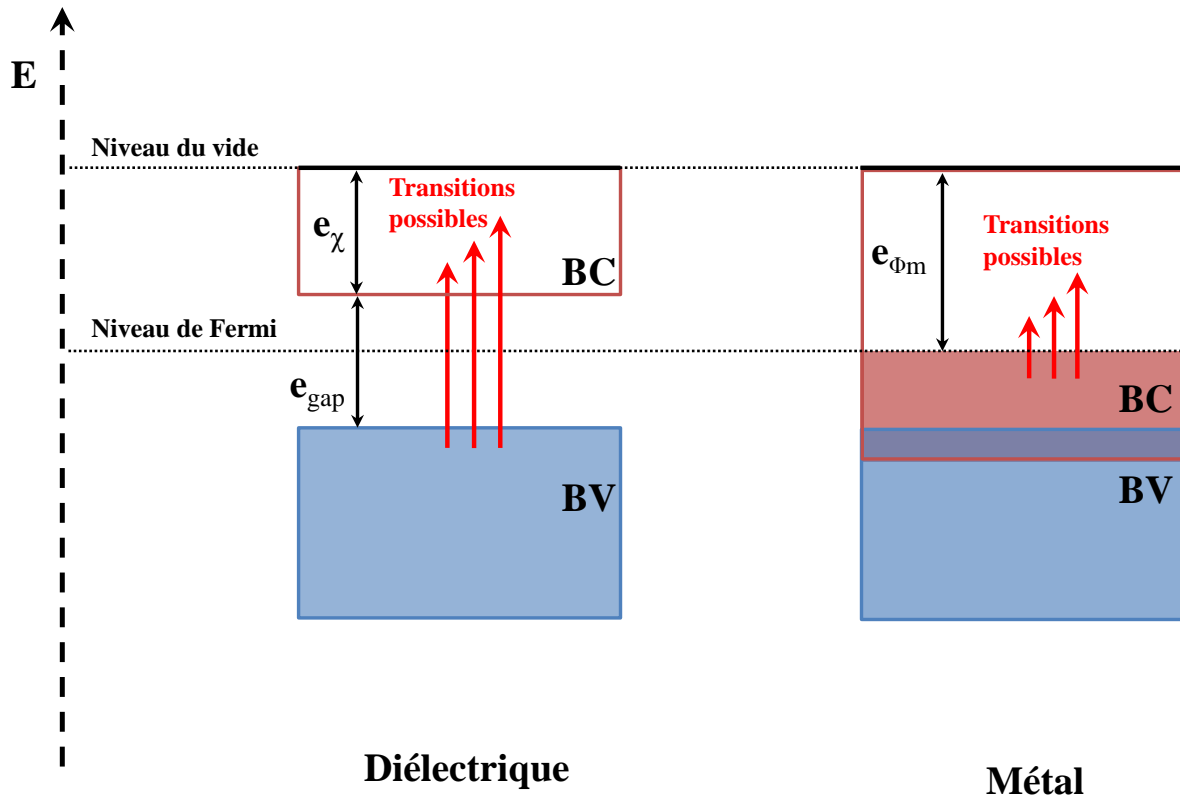


Figure 5. Schéma de bande d'un diélectrique et d'un métal avec les transitions possibles déclenchées par une interaction électron secondaire-électron du matériau. e_{χ} = affinité électronique du diélectrique, e_{Φ_m} = travail de sortie du métal. Les énergies nécessaires à la mise en mouvement d'électrons dans le cas d'un métal sont plus faibles et donc la probabilité d'interaction électron secondaire-électron du matériau est plus grande pour les métaux.

La représentation du libre parcours moyen d'un électron calculée par Ziaja [14] dans un solide permet d'illustrer la distance que peut parcourir un électron dans le matériau en fonction de son énergie avant de subir une interaction inélastique. Plus son énergie est grande, plus il est susceptible de parcourir une grande distance. La distance parcourue par les électrons diminue donc avec leur énergie jusqu'à ce que l'énergie des électrons avoisine la gamme de quelques dizaines d'eV. La distance parcourue par les électrons augmente alors que leur énergie diminue. Ces électrons sont trop peu énergétiques pour exciter les niveaux

électroniques et vont seulement déclencher des interactions peu énergétiques telles que l'excitation du réseau (phonon).

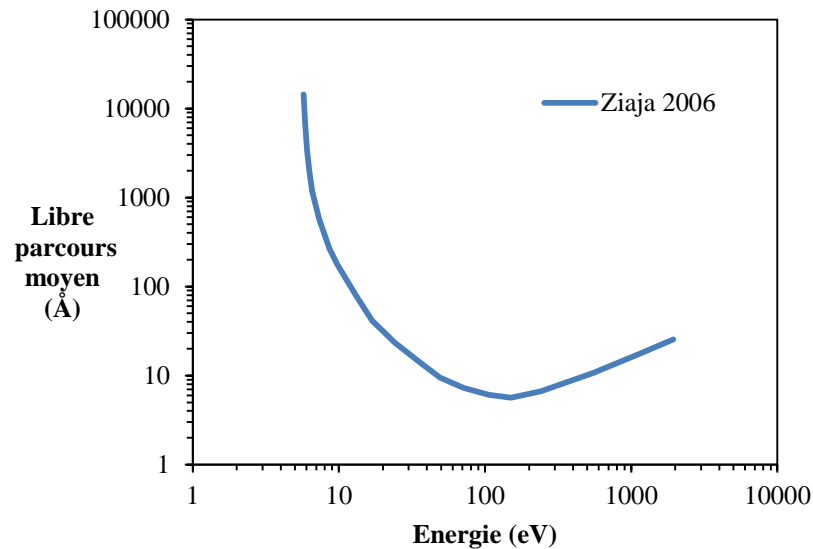


Figure 6. Libre parcours moyen d'un électron dans un solide[14]

I.2.2. Physique de l'émission d'électrons rétrodiffusés

Parmi les électrons incidents se déplaçant dans le matériau, certains auront une trajectoire passant suffisamment proche de la zone d'influence d'un noyau pour être déviés par son champ coulombien. Cette interaction pourra être soit élastique ou bien inélastique. Dans le cas d'une interaction élastique, l'électron incident est dévié sans perte d'énergie cinétique. Dans le cas d'une interaction inélastique, l'électron va être ralenti et une partie de son énergie cinétique initiale va être transférée au matériau sous forme d'un rayonnement électromagnétique.

Les électrons rétrodiffusés élastiques sont par conséquent des électrons n'ayant subi généralement qu'une interaction élastique avec un noyau avant de s'échapper du matériau. Néanmoins, si ces électrons subissent une nouvelle interaction, inélastique cette fois-ci, ils ne sont plus considérés comme des électrons rétrodiffusés élastiques mais inélastiques. L'analyse de l'énergie cédée par ce type d'électrons constitue le cœur de la méthode de caractérisation de spectroscopie en perte d'énergie (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS).

La probabilité d'interaction entre électrons incidents et noyaux s'accroît avec l'augmentation du numéro atomique du matériau cible. Cette variation, mesurée par Bishop [15] et Heimrich [16] pour une énergie incidente de 10 keV est illustrée sur la Figure 7. Arnal et Verdier [17] ont proposé un modèle reproduisant l'évolution du rendement de rétrodiffusion en fonction du numéro atomique des éléments donnée ci-dessous dans l'Eq. I-1.

$$\eta = 2 \frac{9}{\sqrt{Z}}$$

Eq. I-1

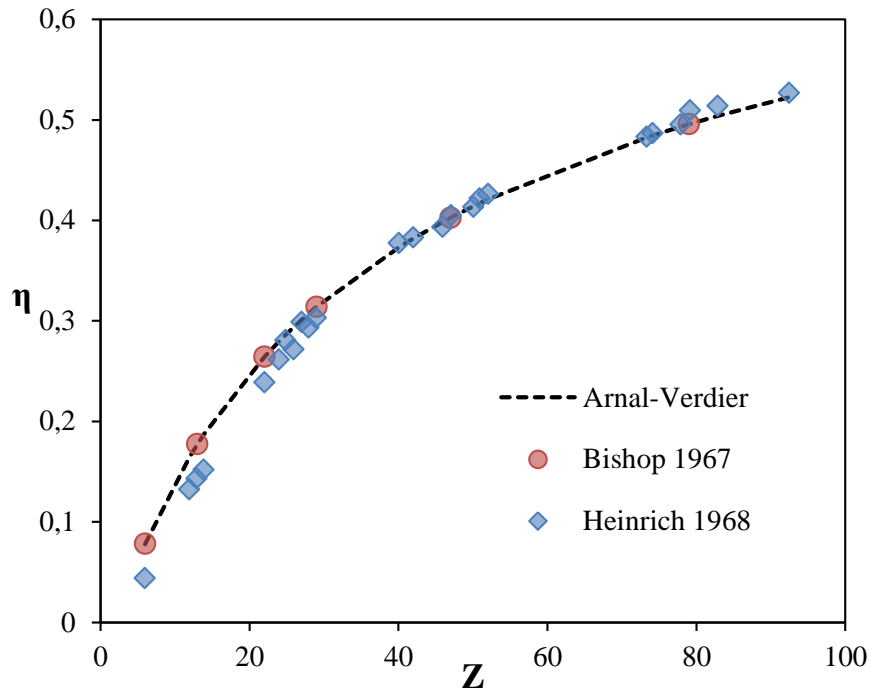


Figure 7. Évolution du rendement de rétrodiffusion à 10 KeV en fonction du numéro atomique des éléments mesuré expérimentalement par Bishop [15] Heimrich [16] et Arnal et Verdier[[17]]

I.2.3. Distribution énergétique et convention énergétique

Les électrons secondaires et rétrodiffusés sont émis du matériau avec une distribution énergétique caractéristique. Cette distribution d'énergie est représentée sur la Figure 8. Chaque type d'électron est émis dans une certaine gamme d'énergie. Les électrons secondaires sont les électrons émis avec la plus faible énergie. Leur énergie est par convention inférieure à 50eV. Cette convention permet d'établir une limite entre électrons secondaires et électrons rétrodiffusés inélastiques, limite correspondant approximativement au point où le pic des électrons secondaires décroît sensiblement au profit de la distribution des électrons rétrodiffusés inélastiques. Il est à noter que cette frontière de 50 eV est purement arbitraire car en fonction du matériau irradié, le pic des électrons secondaires ne se termine pas à la même énergie. Le pic situé à l'énergie d'incidence (E_0) caractérise les électrons rétrodiffusés élastiques.

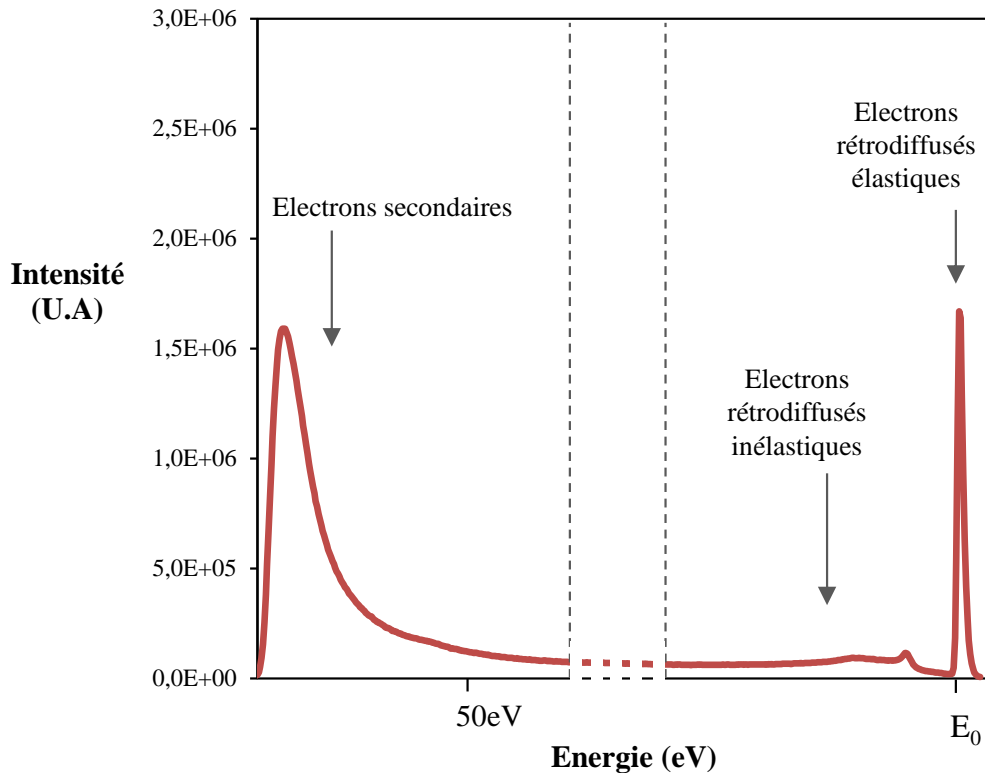


Figure 8. Distribution énergétique des électrons émis

Les électrons émis avec une énergie supérieure à 50 eV et inférieure à l'énergie incidente sont des électrons rétrodiffusés inélastiques. Ils ont subi une ou plusieurs interactions avant d'être émis du matériau. Le nombre, la variété et la combinaison d'interaction possible avec la matière font que ces électrons sont répartis sur une large gamme d'énergie. Bien que la barrière conventionnelle entre électrons secondaires et électrons rétrodiffusés ait été fixée à 50 eV, cela ne signifie pas que des électrons rétrodiffusés inélastiques ne soient pas émis avec une énergie inférieure et tout particulièrement aux basses énergies d'incidence. Cette barrière conventionnelle, applicable aux moyennes et hautes énergies et établie pour des applications où l'énergie d'incidence est généralement de l'ordre de plusieurs centaines d'eV, devient inapplicable et erronée lorsque l'énergie d'incidence est inférieure à 100 eV. En effet le nombre d'électrons rétrodiffusés inélastiques présents dans le pic d'électrons secondaires n'est plus négligeable. Plus l'énergie d'incidence diminue, plus le ratio électrons secondaires sur électrons rétrodiffusés devient faible [18]. Il devient nul lorsque l'énergie des électrons incidents est insuffisante pour générer des électrons secondaires. La modélisation, et en particulier de type Monte Carlo, est la seule voie qui permet d'éclaircir cette frontière entre contributions des électrons secondaires et rétrodiffusés aux basses énergies. Roupie [19] a modélisé des spectres d'émission d'une cible d'aluminium détaillant la contribution de différents types d'électrons au spectre. La modélisation a été réalisée avec le modèle OSMOSEE (ONERA Simulation Model for Secondary Electron

Emission) [20][21]. Afin d'illustrer le chevauchement entre les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés de faible énergie, un spectre modélisé par Roupie sur de l'aluminium à une énergie incidente de 25eV est représenté sur la Figure 9.

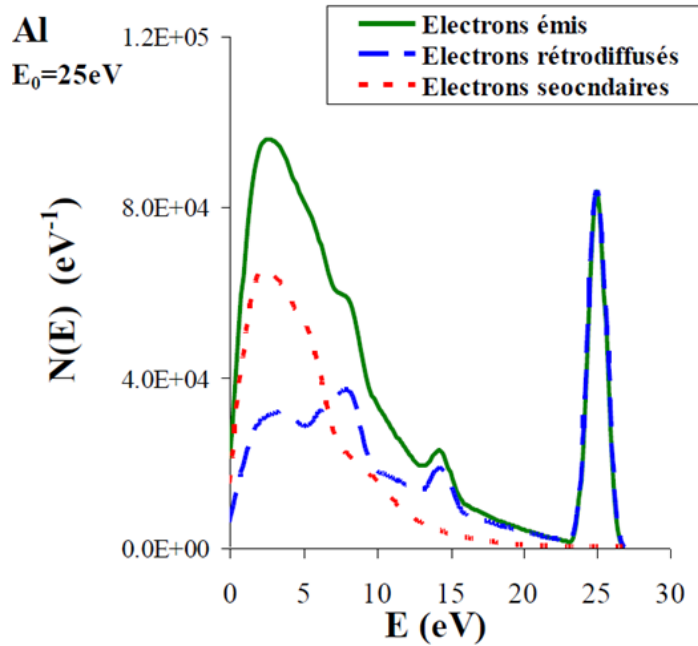


Figure 9. Spectre en énergie des électrons émis par l'aluminium à une énergie incidente de 25eV [19]

Ce résultat montre clairement que le pic, habituellement et « historiquement » attribué aux électrons secondaires est formé en réalité d'autant d'électrons secondaires que d'électrons rétrodiffusés. Ce résultat montre aussi que toute extraction d'un ratio électrons secondaires/électrons rétrodiffusés à partir d'un spectre mesuré ne peut être qu'hasardeuse.

I.3. Distribution angulaire des électrons émis

Lors de l'irradiation avec un faisceau électronique, les électrons secondaires et rétrodiffusés sont émis non seulement avec une énergie particulière mais aussi avec une distribution angulaire particulière.

La quantité d'électrons émis à chaque angle peut être illustrée en représentation polaire sous forme de lobe d'émission. Un exemple de ce type de représentation est présenté sur la Figure 10. Les lobes d'émission des électrons secondaires issus de l'aluminium monocristallin calculés par Roupie y sont représentés en fonction de l'énergie incidente ainsi que de l'angle incident. Ils sont superposés à une Lambertienne ($n=n_{90^\circ}/\cos\phi$) qui correspond au cas d'une émission isotrope. La quantité d'électrons émis en fonction de l'angle d'émission est normalisée. Les électrons secondaires arrivant avec de grands angles (supérieurs à un

angle limite) par rapport à la normale de la surface sont réfléchis à l'intérieur du matériau. Les électrons secondaires sont cependant émis de façon relativement isotrope sans influence de l'angle d'incidence comme le montre Roupie pour l'aluminium. Les travaux expérimentaux de Nickles [22] montrent aussi cette tendance pour un échantillon d'or et à une énergie incidente de 1500eV.

La distribution angulaire des électrons rétrodiffusés est en revanche anisotrope dans le cas de l'aluminium. Cette anisotropie est accentuée lorsque l'énergie d'incidence augmente et lorsque l'angle d'incidence augmente. Les lobes d'émission des électrons rétrodiffusés de l'aluminium, calculés par Roupie sont représentés sur la Figure 11 en fonction de l'angle et de l'énergie d'incidence. Ils suivent la même tendance que les lobes d'émission mesurés expérimentalement par Jonker [23] en 1951 sur un échantillon de nickel polycristallin. Les lobes d'émission expérimentaux de Jonker mesurés pour trois angles d'incidence de 0° , 30° et 45° et pour une énergie incidente de 100 eV sont représentés sur la Figure 12. Ces deux auteurs mettent donc en évidence que les électrons rétrodiffusés de façon spéculaire ne sont pas majoritaires même aux grands angles d'incidence. Les électrons rétrodiffusés les plus nombreux sont émis de façon privilégiée dans la direction du faisceau incident.

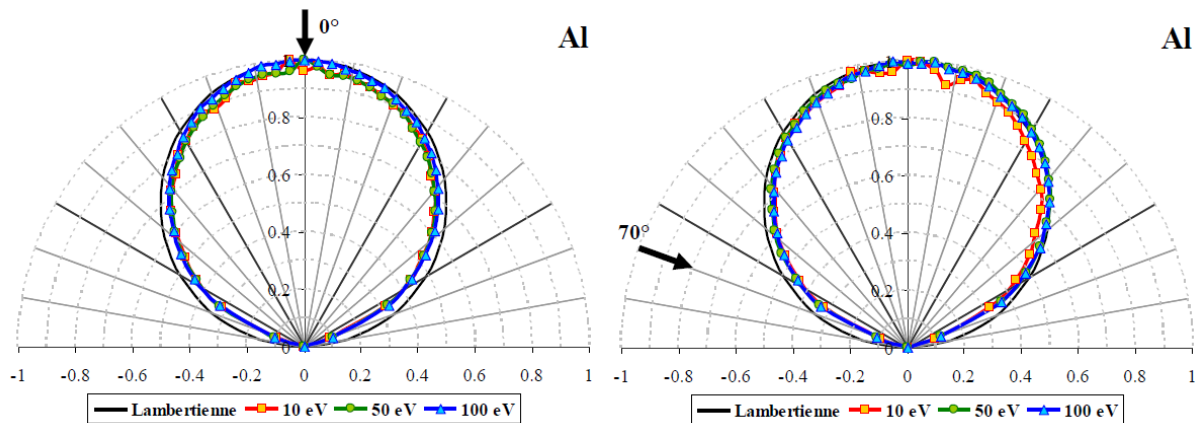


Figure 10. Lobe d'émission des électrons secondaires de l'aluminium pour des énergies incidentes de 10, 50 et 100 eV pour des angles d'incidence de 0° (à gauche) et de 70° (à droite) calculés par Roupie [19]

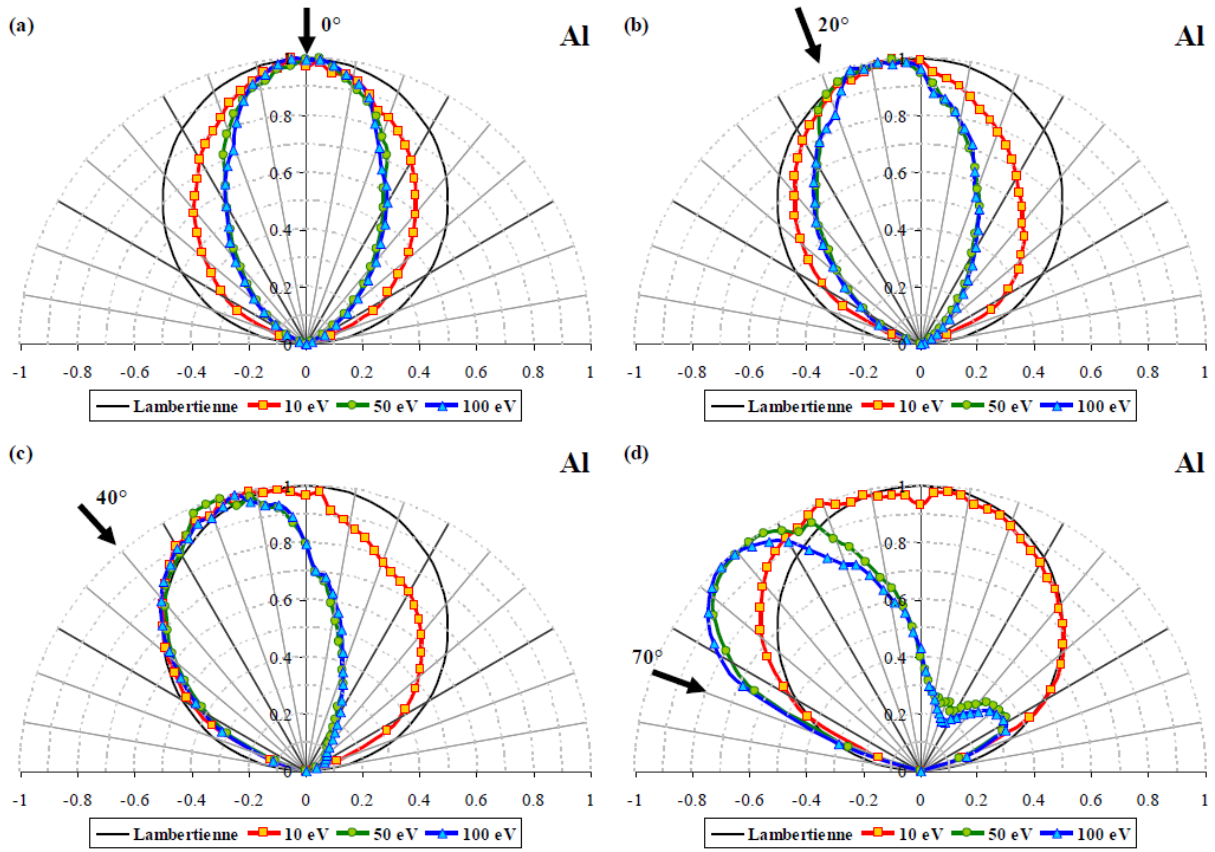


Figure 11. Lobes d'émission des électrons rétrodiffusés de l'aluminium pour des énergies incidente de 10, 50 et 100 eV pour des angles d'incidence de 0°, 20°, 40° et 70° calculés par Roupie [19]

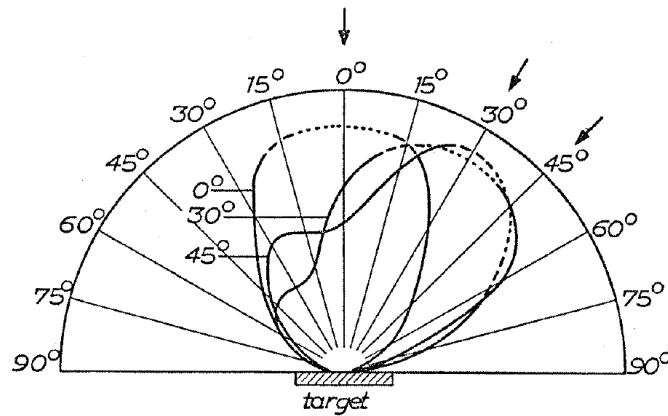


Figure 12. Lobes d'émission des électrons rétrodiffusés du nickel pour une énergie incidente de 100 eV pour des angles d'incidence de 0°, 30°, 45° mesurés par Jonker [23]

Les électrons secondaires étant de faible énergie, leur distribution peut être modifiée par la valeur du potentiel de surface du matériau à partir duquel ils sont issus. Nickles [22] a mis en évidence expérimentalement cette modification de distribution angulaire sur un échantillon d'Au en appliquant un potentiel négatif de 5V jusqu'à 50V. Il s'ensuit un rétrécissement de l'angle d'émission.

I.4. Description des techniques de mesures expérimentales de caractérisation de l'émission électronique

L'objectif de cette partie est d'effectuer un état de l'art des différentes méthodes utilisées pour réaliser des mesures de rendement d'émission et de rétrodiffusion. Les méthodes de caractérisation qui seront utilisées lors de ces travaux de thèse feront l'objet d'une description approfondie.

I.4.1. Méthodes de mesure de rendement d'émission électronique

Afin de quantifier le phénomène d'émission électronique des mesures de rendement d'émission peuvent être réalisées. Elles consistent à irradier un matériau avec des électrons générés par une source à électrons (canon) et à mesurer la quantité d'électrons émis par ce matériau. D'après la loi de conservation de la charge [24] dans Eq. I-2, le flux d'électrons reçus par un matériau est réparti entre courant électrique traversant l'échantillon, courant émis et éventuellement dans le cas de matériaux diélectriques ou de conducteurs flottants, en charges piégées dans le matériau. Dans le cas des métaux non flottants, tout phénomène d'accumulation de charge est inopérant. La partie charge du matériau est négligée lorsque les mesures de rendement sont réalisées sur des échantillons avec un potentiel non flottant et le terme dQ/dt est nul.

$$J_0 = J_{\text{Rétrodiffusés}} + J_{\text{Secondaires}} + J_{\text{échantillon}} + \frac{dQ}{dt} \quad \text{Eq. I-2}$$

Avec :

J_0 = courant incident

$J_{\text{rétrodiffusés}}$ = Courant d'électrons rétrodiffusés

$J_{\text{secondaires}}$ = Courant d'électrons secondaires

$J_{\text{échantillon}}$ = Courant de fuite à travers l'échantillon

Q =Densité de charge, positive ou négative

Le rendement d'émission s'exprime donc suivant l'Eq. I-3.

$$\sigma = \frac{\text{Nombre d'électron émis}}{\text{Nombre d'électrons incidents}} \quad \text{Eq. I-3}$$

Le rendement d'émission σ , aussi appelé rendement d'émission total, est la résultante de deux composantes, le rendement d'émission secondaire δ et le rendement de rétrodiffusion η . Le rendement d'émission secondaire est le rapport entre le nombre d'électrons secondaires

émis et le nombre d'électrons incidents. De la même façon, le rendement de rétrodiffusion est le rapport entre le nombre d'électrons rétrodiffusés et le nombre d'électrons incidents.

D'où,

$$\sigma = \delta + \eta \quad \text{Eq. I-4}$$

La courbe de rendement d'émission possède une allure générale telle que représentée sur la Figure 13. Le rendement d'émission, σ ou alors EEY (*Electron Emission Yield*), est représenté en fonction de l'énergie des électrons incidents. Les énergies E_{c1} , E_{c2} et E_{max} correspondent à des énergies particulières de la courbe de rendement. E_{c1} , appelée énergie de premier *cross-over*, correspond à l'énergie à partir de laquelle le rendement d'émission devient supérieur à 1. E_{c2} correspond quant à elle à l'énergie de second *cross-over* au-delà de laquelle le rendement redevient inférieur à 1. L'énergie pour laquelle le rendement d'émission est maximal est désignée par E_{max} .

Dans la première partie de la courbe de rendement (EEY), entre $E=0$ eV et E_{max} , le rendement d'émission croît. Pour les énergies incidentes les plus faibles, le rendement est inférieur à 1. Les électrons secondaires sont générés à une profondeur inférieure à leur profondeur moyenne d'échappement et sont de plus en plus nombreux. Lorsque le rendement maximal est atteint il est considéré en première approximation, que la profondeur moyenne de pénétration des électrons incidents est équivalente à la profondeur d'échappement des électrons secondaires. Au-delà de E_{max} , l'augmentation de l'énergie incidente induit une augmentation du nombre d'électrons secondaires générés mais ces derniers sont mis en mouvement plus profondément dans le matériau et ont une probabilité plus faible d'atteindre la surface. D'où la deuxième partie de la courbe qui se caractérise par une diminution de rendement après le franchissement de E_{max} .

La valeur de E_{c1} est donc d'un intérêt capital pour l'estimation du seuil de déclenchement puisqu'elle indique l'énergie à partir de laquelle les électrons incidents génèrent une croissance du nuage électronique libre dans le composant RF. Plus la valeur du premier point de *cross-over* est grande, plus les électrons secondaires doivent posséder une énergie grande pour contribuer à la croissance du nuage électronique. Les concepteurs de guide d'onde ont donc tout intérêt à utiliser des matériaux pour les parois du guide d'onde possédant une énergie E_{c1} la plus élevée possible.

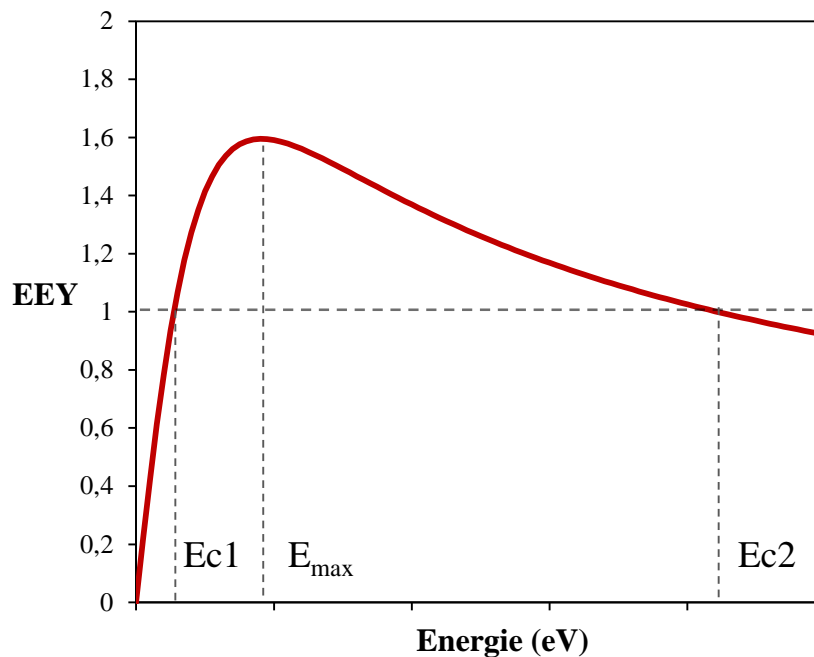


Figure 13. Courbe typique de rendement d'émission d'un matériau

Les mesures de rendement d'émission sont réalisées sous vide poussé ($<10^{-6}$ mbar) car le libre parcours moyen des électrons dans ce vide est suffisamment grand pour que les électrons incidents et les électrons émis n'interagissent pas avec les atomes et molécules composants le vide résiduel. Les premières mesures de rendement d'émission ont été réalisées au début du 20^{ème} siècle après la découverte du phénomène d'émission électronique par Austin et Starck en 1902 [1]. Les principes de mesure de rendement d'émission ont peu évolué en un siècle. En revanche, les instruments se sont perfectionnés, que ce soit les techniques du vide, avec la généralisation du travail en ultravide à partir des années 70 ou bien encore les instruments de mesure tels que les sources à électrons, les analyseurs à électrons etc. En effet, au début du 20^{ème} siècle les mesures n'étaient pas effectuées dans des enceintes métalliques modulables, mais dans des tubes en verre scellés. Ils étaient préalablement mis sous vide, jusqu'à des pressions avoisinant les 10^{-6} mbar, puis ils étaient scellés avec l'échantillon et les instruments nécessaires à l'intérieur. Les moyens expérimentaux développés par Warnecke en 1936 [25] et Bruining en 1954 [26] sont représentés sur la Figure 14. Ils n'autorisaient pas une grande liberté de positionnement des instruments, et leur nombre était réduit faute de place dans les tubes. De plus, les temps de pompage s'avéraient relativement long: Warnecke évoque un temps de pompage de 400h soit environ 16 jours en incluant les temps nécessaire au dégazage de l'échantillon et des instruments dans le tube de verre. Les temps de pompage actuels sont de quelques heures pour atteindre un vide secondaire et de quelques jours pour atteindre l'ultravide. Ce temps peut être inférieur à l'heure dans le cas d'utilisation de chambres d'introduction. Nombreux sont les

auteurs à avoir travaillé dans des conditions de vide similaires à celles de Warnecke, notamment des auteurs dont les mesures de rendement sont à l'heure actuelle toujours des références pour de mesures de rendement sur des matériaux purs évaporés sous vide tels que Bruining en 1938 [3] ou encore Brönstein en 1968 [2].

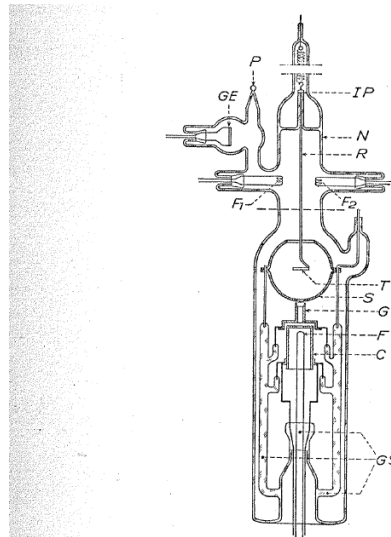
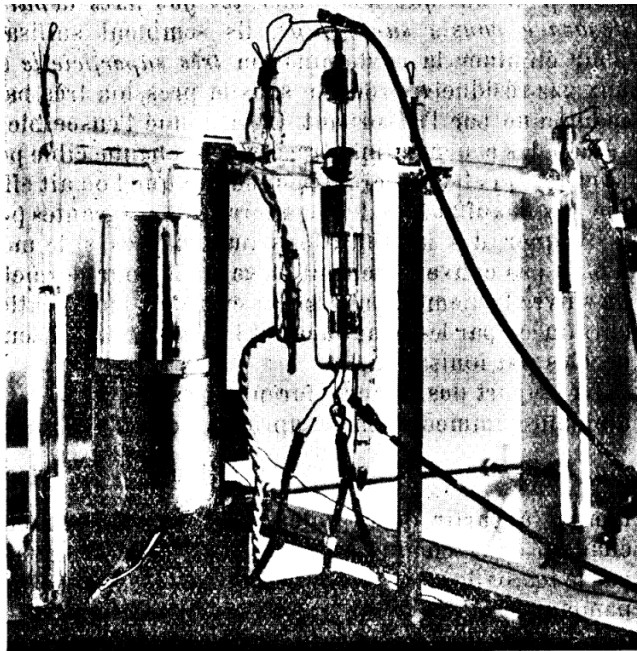


Fig. 2.1. Apparatus for measurement of secondary emission yield and energy distribution [167]. F = tungsten filament, source of primary electrons; C = cylinder; G = electron gun; T = secondary emitting target plate; S = sphere, collector for secondary electrons emitted by T ; R = rod; IP = iron piece; N = neck; F_1, F_2 = heaters; GE = plate containing getter material; P = sealing off point; GS = glass support.

Figure 14. Photo du montage de mesure de rendement d'émission utilisé par Warnecke [25] (à gauche) et schéma du montage utilisé par Bruining[26].

Les méthodes utilisées afin de mesurer des rendements d'émission dépendent en partie de la nature du matériau étudié. Si dans le cas des matériaux conducteurs ou semi-conducteurs toutes les méthodes de mesure sont applicables, il en est autrement dans le cas des matériaux diélectriques. En effet, leur aptitude à piéger des charges électriques positives ou négatives lors de leur irradiation par des électrons modifie leurs propriétés d'émission après chaque irradiation. Par conséquent les méthodes de mesure sont différentes pour les deux types de matériaux. Deux principales méthodes applicables aux conducteurs ont été développées. Celles-ci sont utilisées avec des configurations expérimentales sensiblement différentes d'un auteur à l'autre. Ces méthodes sont nommées méthode du collecteur et méthode du courant échantillon. Dans les deux cas elles permettent de déterminer le nombre d'électrons émis pour un nombre d'électrons incidents donné et donc d'en déduire le rendement d'émission σ ou EY:

Il est souvent nécessaire de mesurer au préalable le courant du faisceau incident. Certains auteurs utilisent une plaque polarisée positivement avec un potentiel minimum de 50V [9][27] et jusqu'à 500V [28] placée face au faisceau. La polarisation positive est

supposée recollecter la totalité des électrons émis. Cependant, cette méthode conduit systématiquement à sous-estimer le courant primaire. L'erreur est d'autant plus grande que le rendement de rétrodiffusion est grand. En effet, supposons que l'échantillon est polarisé à + 500 V, et l'énergie des électrons à la sortie du diaphragme du canon à électrons est de 100 eV. Leur énergie d'impact à la surface de l'échantillon est de 600 eV. L'ensemble des électrons rétrodiffusés d'énergie comprise entre 500 eV et 600 eV, sont susceptibles d'être émis malgré la polarisation positive du porte échantillon et par conséquent ne pas être comptabilisés. Le courant incident peut être aussi mesuré par une cage de Faraday[29]. Le courant incident peut être soit continu [30][31][32][33] soit pulsé [34][35].

Les mesures de courant incident, et de manière générale les mesures impliquant une irradiation électronique de l'échantillon aux basses énergies, doivent tenir compte d'un éventuel champ magnétique parasite : instrument ou tout simplement le champ magnétique terrestre (45 μ T). Ce champ peut réduire significativement le rayon de Larmor généré par le champ magnétique terrestre. Pour pallier au risque de déviation des électrons par ce champ magnétique, particulièrement lorsque les énergies des électrons incidents sont très faibles, les expérimentateurs réduisent au minimum la distance entre la sortie du canon à électrons et l'échantillon.

I.4.1.1. Méthode du Collecteur

La méthode du collecteur consiste à irradier le matériau avec un faisceau électronique d'intensité I_f et à mesurer directement le courant émis I_e de l'échantillon en utilisant un collecteur enveloppant l'échantillon, polarisé positivement. Le matériau est relié à la terre.

Les électrons secondaires émis par l'échantillon sont attirés par le champ électrique attracteur du collecteur. Les électrons rétrodiffusés sont aussi captés par le collecteur. La grande majorité des électrons tertiaires générés sur le collecteur ne peuvent s'extraire du collecteur à cause de la polarisation positive. Le principe de la méthode est résumé sur la Figure 15.

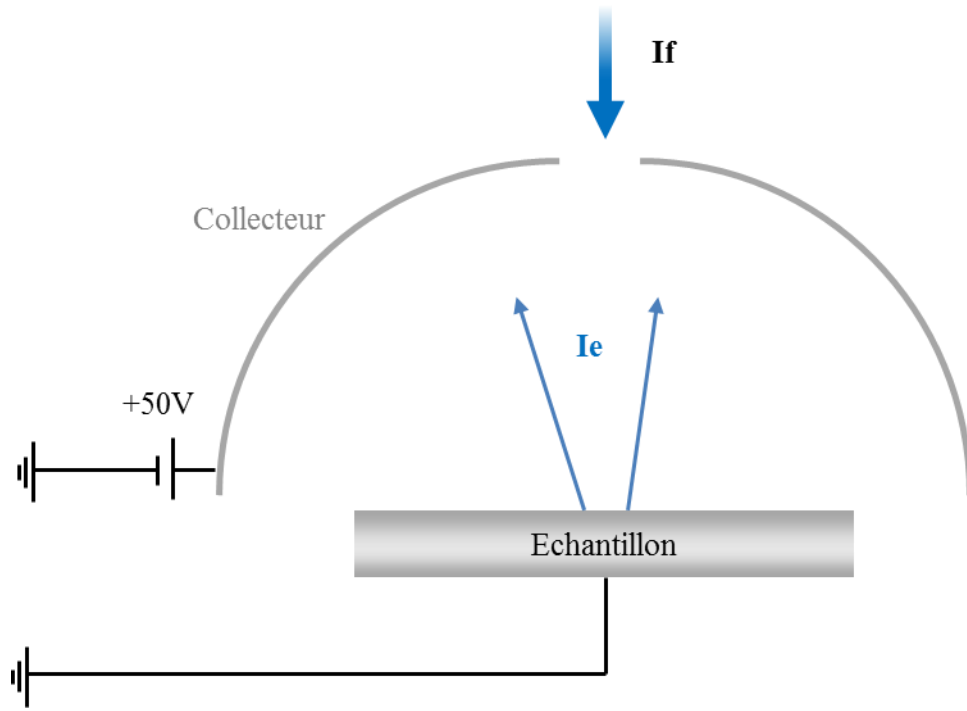


Figure 15. Schéma de principe de la méthode de mesure de rendement avec un collecteur

Le rendement d'émission est simplement donné par le rapport entre le courant émis et le courant reçu comme précisé dans l'Eq. I-5. Cette technique a été utilisée par Brönstein [2], Farnsworth [36], Warnecke [25], et plus récemment par Baglin [4], Suharyanto [37].

$$\sigma = \frac{I_e}{I_f} \quad \text{Eq. I-5}$$

I.4.1.2. Méthode du courant échantillon

Dans cette, méthode, pour déterminer le rendement d'émission, le courant émis est mesuré indirectement. L'échantillon relié à la terre, est polarisé négativement afin d'éviter la recollection des électrons émis avec de très faibles énergies. Lorsque l'échantillon est irradié, le courant échantillon I_s est mesuré. Le courant émis I_e est alors déduit de la façon suivante :

$$\sigma = \frac{I_e}{I_f}$$

Avec $I_e = I_f - I_s$,

$$\sigma = \frac{I_f - I_s}{I_f}$$

D'où,

$$\sigma = 1 - \frac{I_s}{I_f} \quad \text{Eq. I-6}$$

Le principe de la méthode de mesure du courant échantillon utilisé notamment par Rau [30], Kumar [33], Pivi [32], Krainsky [34], Johnson [38], Hopman [31][39] est schématisé sur la Figure 16.

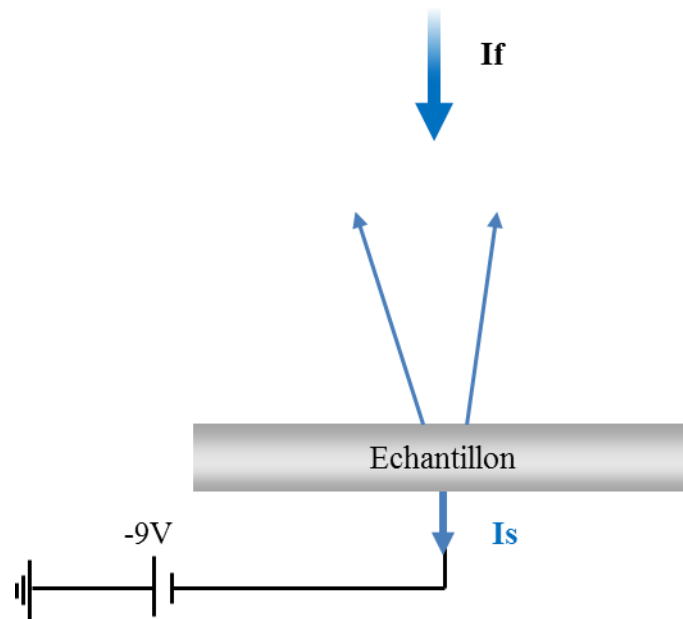


Figure 16 . Schéma de principe de la méthode de mesure de rendement d'émission par le courant échantillon

$$\sigma = 1 - \frac{I_e}{I_f} \quad \text{Eq. I-7}$$

Il est possible de combiner la méthode du collecteur et la méthode du courant échantillon pour mesurer le rendement d'émission comme Tondu l'a fait [40]. Cette combinaison permet d'éviter la mesure préalable du courant incident et donc de s'affranchir des fluctuations du courant incident fourni par le canon à électrons.

I.4.2. Mesure de rendement de rétrodiffusion par la méthode à grilles retardatrices

La contribution des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés au rendement d'émission a fait l'objet de nombreuses études. Plusieurs méthodes expérimentales ont été développées pour permettre de discerner la contribution des électrons rétrodiffusés de celle des électrons secondaires dans le rendement d'émission. Ces méthodes présentent de fortes ressemblances avec celles décrites pour la mesure de rendement d'émission. En effet, les mesures du rendement de rétrodiffusion sont obtenues par l'élimination de la contribution des électrons secondaires en appliquant un champ retardateur à la surface de l'échantillon ou en

amont du collecteur. La distinction du type d'électrons est basée sur les critères énergétiques décrits dans la partie I.2.3.

Afin de mesurer le rendement de rétrodiffusion, un collecteur sphérique ou hémisphérique dont le rôle est de collecter les électrons rétrodiffusés est polarisé positivement pour geler l'émission des électrons tertiaires générés. Une succession de grilles polarisables est ajoutée entre l'échantillon et le collecteur. Elles permettent d'empêcher les électrons secondaires de s'échapper de l'échantillon. En effet, de manière générale l'échantillon et le collecteur sont tous les deux polarisés à +50V, ce qui créerait un champ électrique nul. Une ou plusieurs grilles reliées à la terre et intercalées entre l'échantillon et le collecteur permettent d'assurer un champ électrique répulsif entre les grilles et l'échantillon ainsi qu'entre les grilles et le collecteur. Le nombre de grilles varie suivant les auteurs ; une seule polarisée négativement [41][42] ou reliée à la terre[9]; deux reliées à la terre [43] ou trois dont la grille la plus proche de l'échantillon est reliée à la terre et les deux autres sont polarisées positivement [27]. La polarisation de +50 V de l'échantillon et du collecteur correspond à la limite conventionnelle énergétique des électrons secondaires.

Un exemple de dispositif de mesure de rendement de rétrodiffusion développé par El Gomati [43] est représenté sur la Figure 17. Dans cet exemple le collecteur et l'échantillon sont polarisés à +50V et deux grilles intermédiaires sont reliées à la masse lors de mesure du courant de rétrodiffusion. Lors de la mesure de courant incident, l'échantillon fait office de cage de Faraday.

Dans cette méthode de mesure à grilles retardatrices, l'utilisation du collecteur permet d'obtenir directement le courant de rétrodiffusion. Le rendement de rétrodiffusion est donc donné par l'Eq. I-8.

$$\eta = \frac{I_{collecteur}}{I_{faisceau}} \quad \text{Eq. I-8}$$

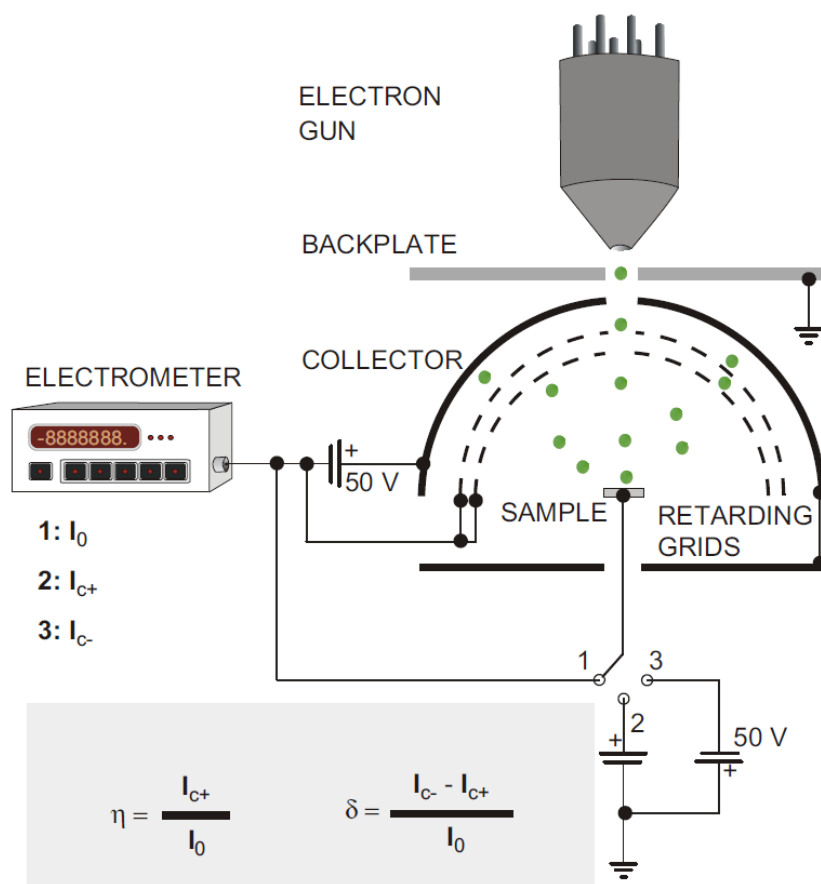


Figure 17. Dispositif expérimental de mesure de rendement de rétrodiffusion. El Gomati [43].

I.4.3. Méthode de mesure de l'énergie des électrons émis.

De nombreuses techniques de microanalyse développées au cours du XXème siècle sont basées sur l'analyse de l'énergie des électrons émis d'un matériau dans le but d'en déduire la composition chimique. La spectrométrie de photoélectrons X (XPS) et la spectroscopie d'électrons Auger (AES) en sont deux exemples.

Afin de déterminer l'énergie des électrons émis, plusieurs techniques expérimentales ont vu le jour. Pour ce faire, ces analyseurs à électrons filtrent les électrons en fonction de leur énergie et quantifient le nombre d'électrons collectés. L'opération est répétée sur la gamme d'énergie souhaitée. La méthode de filtrage des électrons est différente suivant les analyseurs. La méthode la plus ancienne consiste en un filtre passe haut où les électrons d'une énergie plus faible que l'énergie de référence sont éjectés du système de détection. Le filtrage est effectué par l'application d'un potentiel électrique généré par une succession de grilles retardatrices polarisées. L'évolution du courant collecté en fonction de la polarisation est ensuite dérivée pour obtenir la distribution énergétique des électrons. La technique de mesure de rendement de rétrodiffusion décrite dans la partie I.4.2 est d'ailleurs dérivée de cette méthode de spectroscopie électronique.

Les analyseurs récents utilisés en XPS et AES sont en général du type dits passe-bande car ils permettent de filtrer les électrons possédant uniquement une gamme d'énergie étroite. Deux types d'analyseurs font partie de cette catégorie, il s'agit des analyseurs à miroirs cylindriques (CMA) et des analyseurs hémisphériques. Les premiers sont constitués de deux tubes coaxiaux. Le cylindre interne est à la masse et le cylindre externe est polarisé négativement. Les électrons filtrés sont focalisés sur une fente de sortie. Ce type d'analyseur est notamment utilisé pour la spectroscopie en électrons Auger [44]. Il est inadapté à la détection des électrons de faible énergie tels que les électrons secondaires car sa transmission devient quasi nulle en dessous de 10 eV. Ce type d'analyseur est aussi très sensible au positionnement du point de focalisation par rapport à l'entrée de l'analyseur. Les analyseurs hémisphériques quant à eux, sont constitués de deux parties. Une lentille de transfert (succession de lentilles électrostatiques) et d'un hémisphère à double parois internes avec deux polarisations distinctes. La lentille de transfert permet entre autre d'éliminer les électrons parasites de faible énergie générés dans l'enceinte à vide et l'hémisphère filtre les électrons possédant l'énergie souhaitée. La résolution énergétique de ce type d'analyseur est excellente allant jusqu'au meV. Leur résolution est aussi moins dépendante de l'énergie des électrons incidents que dans le cas des analyseurs CMA et ils sont aussi bien adaptés à la détection d'électrons de faible énergie, qu'aux spectroscopies Auger [45] et en perte d'énergie [46].

I.4.3.1. Détermination de la composition de surface par Spectroscopie d'électrons Auger

Les électrons Auger sont émis lors de la désexcitation d'un atome. Lorsqu'un électron de cœur a été arraché ou alors a été excité vers un état quantique moins profond soit par irradiation électronique ou par un photon X, un électron des couches supérieures vient combler cet état vacant. L'énergie excédentaire que possède cet électron pour atteindre l'état quantique profond sera alors libérée soit via à un photon X, soit en libérant autre un électron des couches supérieures. L'électron libéré est un électron Auger. Son énergie est caractéristique d'une transition entre états quantiques de l'élément dans lequel le phénomène se produit. Les électrons Auger formant un pic caractéristique sont générés dans une profondeur maximale de 50 Å. De ce fait ils portent une information sur la composition de la surface du matériau. La nomenclature de l'électron Auger émis est caractéristique des trois électrons qui jouent un rôle dans le processus. Dans le cas de la Figure 18, la transition est nommée KL_1L_3 . K correspond à la couche de l'électron éjecté par un rayonnement ou un

électron incident. L_1 correspond à la couche d'où provient l'électron qui comble l'état quantique vacant. Enfin, L_3 correspond à la couche de l'électron éjecté (électron Auger).

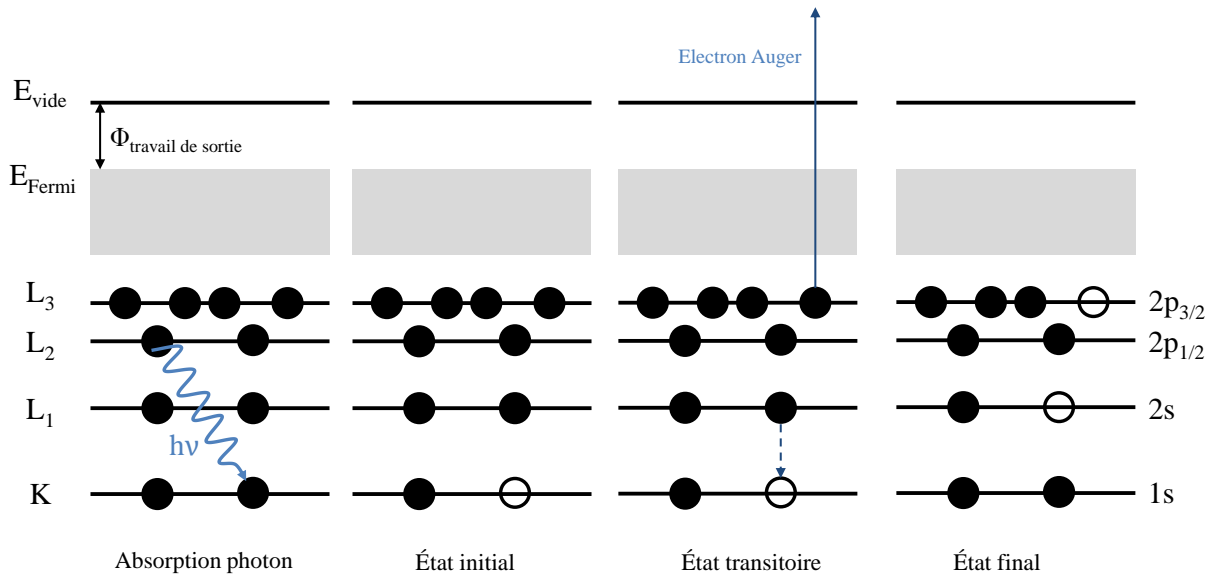


Figure 18. Principe de l'émission d'un électron avec exemple d'une émission issue des transitions KL_1L_3

Les pics d'électrons Auger issus de la bande de valence (comme par exemple dans la transition LVV de l'aluminium pur à 61eV) peuvent subir un élargissement en partie caractéristique de la largeur et du remplissage de la bande de valence. Les électrons Auger peuvent également subir des pertes d'énergie avant de s'extraire du matériau, en excitant des électrons, plasmons etc. Cela conduit également à un élargissement des pics détecté mais aussi à leur dissymétrie. De plus, le pic Auger d'un élément peut se décaler énergétiquement en fonction de l'environnement de l'élément observé. En effet lorsque qu'un élément est lié chimiquement avec un autre élément, comme par exemple dans le cas d'un oxyde, le schéma de bande de l'élément est modifié et les transitions sollicitées lors de l'émission d'un électron Auger seront légèrement différentes. L'électron Auger ne possèdera donc pas tout à fait la même énergie que pour l'élément pur. Ce phénomène est appelé le glissement chimique. Un glissement chimique est observé par Zhu [44] sur la Figure 19 lors du décapage ionique à l'argon (3 keV) d'un échantillon multicouche constitué d'une couche extérieure d'alumine, puis d'un mélange d'Al, N et O et enfin d'aluminium pur. Un décalage significatif du pic Auger de l'aluminium (transition LVV à 50,4 eV) caractéristique de l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) vers le pic caractéristique de l'aluminium pur (64,3 eV) est observé.

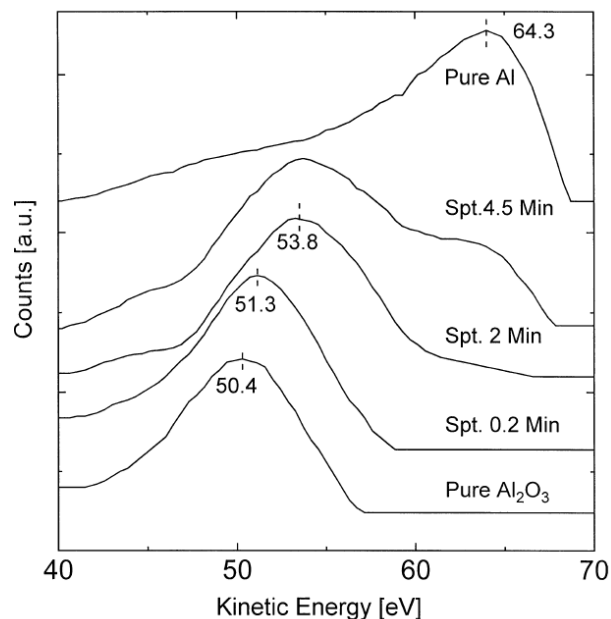


Figure 19. Glissement chimique du pic de l'aluminium (transition LVV) lors du décapage ionique d'un échantillon composé d'une couche d'alumine, d'un mélange d'Al, N et O et enfin d'aluminium pur [44]

I.4.3.2. Spectre de pertes d'énergie

Lors de l'acquisition d'un spectre de pertes d'énergie, la distribution énergétique des électrons émis est généralement acquise à partir du pic d'électrons rétrodiffusés élastiques en se déplaçant vers les basses énergies. L'énergie des électrons rétrodiffusés élastiques est utilisée comme référence, les électrons moins énergétiques (rétrodiffusés inélastiques) sont donc représentés avec une énergie correspondant à l'énergie qu'ils ont cédée à la matière. La spectroscopie en perte d'énergie fournit donc des informations sur les interactions élémentaires que subissent les électrons rétrodiffusés avec les électrons du matériau avant de s'en extraire. Ces électrons peuvent interagir avec des électrons de façon individuelle (excitation, ionisation d'électrons), mais aussi avec un collectif d'électrons (plasmon de surface ou de volume). Dans les deux cas ils cèdent des énergies caractéristiques. Les électrons rétrodiffusés ayant subi de nombreuses et diverses interactions avant de s'extraire du matériau composent le fond continu du spectre de pertes d'énergie.

Lorsque les électrons rétrodiffusés inélastiques n'ayant subi qu'un nombre limité d'interactions sont émis, des pics caractéristiques se distinguent du fond continu.

I.5. Principaux paramètres influençant l'émission électronique

Les propriétés d'émission des matériaux sont dépendantes des caractéristiques des premiers nanomètres en profondeur. Par conséquent elles sont affectées par des évolutions physico-chimiques de la surface qui peuvent être occasionnées par plusieurs facteurs. Un des facteurs majeurs est le dépôt de contaminants lors de l'exposition des matériaux à l'atmosphère ambiante. Le « conditionnement » provoqué par les irradiations électroniques par exemple lors de la caractérisation de l'émission électronique est aussi susceptible de modifier la chimie de la surface (diffusion d'espèces chimiques [47], désorption d'espèces ruptures de chaînes moléculaires, fixation de contaminants [48] [49]). Les changements de topographie de la surface font aussi partie des facteurs qui affectent les propriétés d'émission des matériaux et notamment des métaux [32].

I.5.1.1. Effet de l'angle d'incidence

Par convention, dans ce manuscrit, un angle d'incidence normal à la surface du matériau correspond à un angle d'incidence de 0° . Lorsque les électrons incidents irradient un matériau avec un angle différent de la normale, la profondeur moyenne de pénétration diminue et par conséquent la fonction de distribution des pertes d'énergie se distord en se rétrécissant. L'excitation électronique est alors répartie sur une profondeur moyenne moindre qu'à incidence normale pour une même énergie. Par conséquent, les électrons secondaires sont générés plus proche de la surface. Ils auront donc une plus grande probabilité de franchir l'interface vide/matière. De plus, l'accroissement de l'angle d'incidence conduit à une augmentation de la probabilité de rétrodiffusion des électrons incidents [27]. Ces deux observations justifient que le rendement d'émission d'un matériau augmente avec l'angle d'incidence. De nombreux auteurs ont reporté ces évolutions pour des matériaux conducteurs. Sur la Figure 20 est représentée l'évolution du rendement d'émission secondaire du Molybdène en fonction de l'angle d'incidence déterminée par Shih [50].

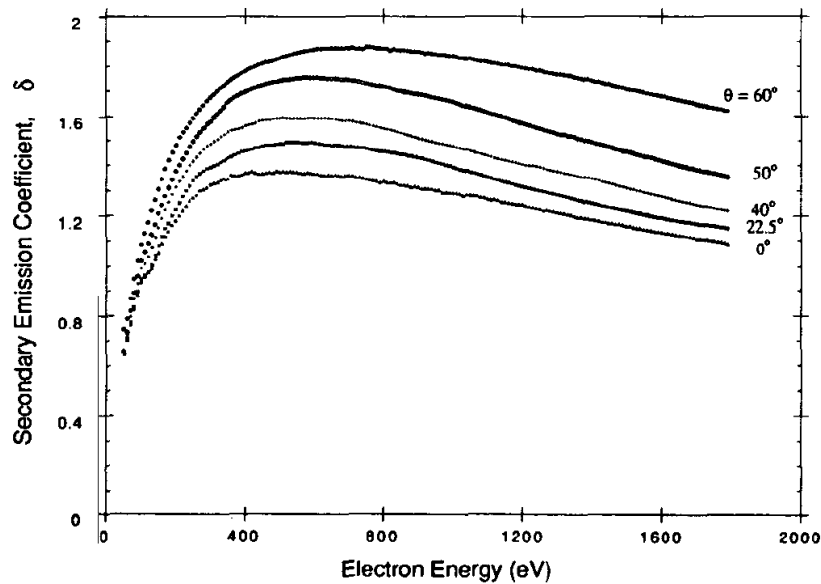


Figure 20. Évolution du rendement d'émission secondaire du molybdène en fonction de l'angle d'incidence [50]

Comme l'a montré Shih, l'influence de l'angle d'incidence sur les rendements d'émission est accentuée lorsque l'énergie incidente augmente. Cela est mis en évidence sur la Figure 21 sur laquelle la dépendance du rendement d'émission en fonction de l'angle d'incidence est représentée pour plusieurs énergies incidentes.

On remarque que pour une énergie de 50eV, le rendement n'évolue quasiment pas en fonction de l'angle d'incidence, alors que pour une énergie de 400eV, l'augmentation de l'angle d'incidence provoque une augmentation du rendement. Des résultats similaires ont été obtenus par Kirby [51] sur un revêtement de TiN. Cela s'explique par le fait que pour une énergie incidente faible, et donc une profondeur de pénétration moyenne inférieure à la profondeur moyenne d'échappement des électrons secondaires, ces derniers sont générés près de la surface, indépendamment de l'angle d'incidence. En revanche, lorsque l'énergie incidente est élevée, la profondeur de pénétration moyenne des électrons incidents est supérieure à la profondeur d'échappement des électrons secondaires. L'augmentation de l'angle d'incidence conduit à une génération d'électrons secondaires plus proche de la surface et en plus grand nombre dans leur couche moyenne d'échappement. La Figure 22 représente les trajectoires des électrons incidents en bleu et des électrons rétrodiffusés en rouge dans le chrome pour deux énergies incidentes ainsi que pour deux angles d'incidence calculées via le logiciel Monte-Carlo par Balcon [52].

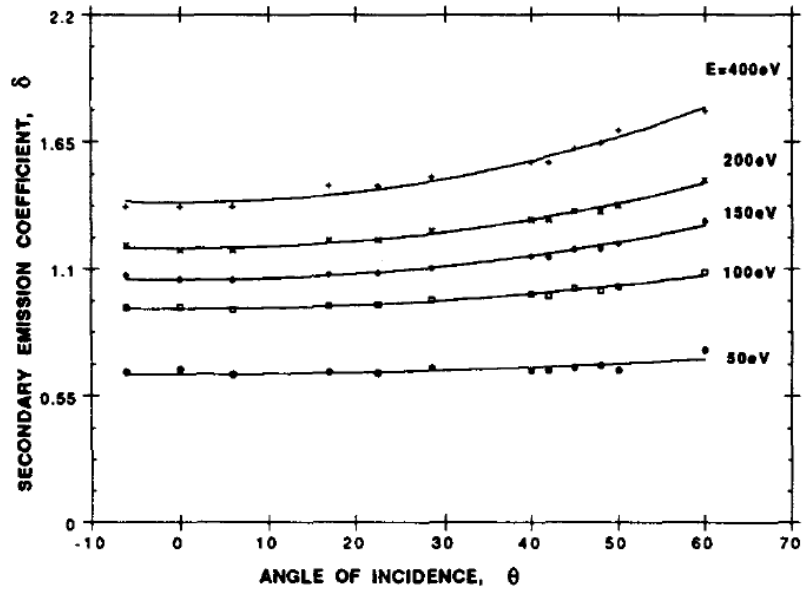


Figure 21. Evolution de rendement d'émission du Molybdène en fonction de l'angle d'incidence pour les énergies ce 50, 100, 150, 200, et 400eV [50].

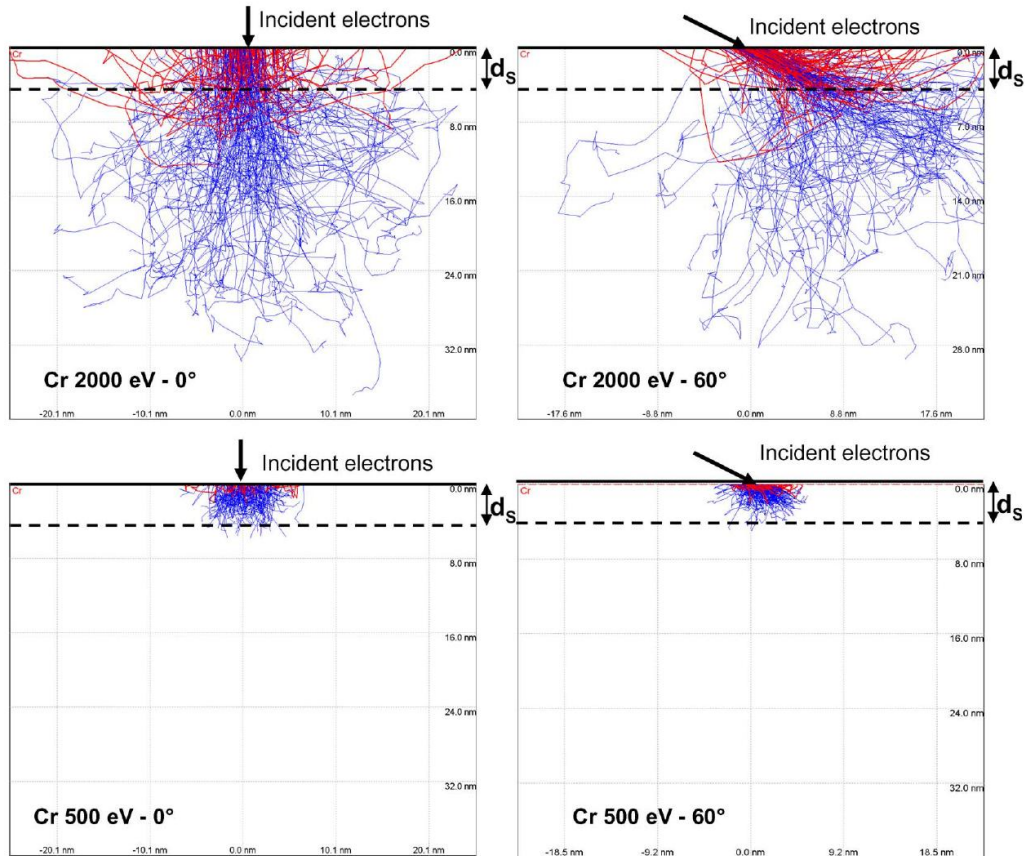


Figure 22. Trajectoire des électrons incidents dans le chrome Simulée par Monte Carlo CASINO [52]. d_s correspond à la profondeur moyenne d'échappement des électrons secondaires

I.5.1.2. Effet de la topographie de surface

L'angle d'incidence des électrons incidents par rapport à la surface du matériau influence de façon importante le rendement d'émission d'un matériau. Cet angle d'incidence est une valeur macroscopique qui se réfère à une surface d'échantillon parfaitement plane. Hors, d'un point de vue microscopique, la surface d'un matériau n'est que dans très peu de cas parfaitement plane car cela est expérimentalement difficile à obtenir (cristaux clivés, HOPG pour Highly Oriented Pyrolytic Graphite). Les matériaux courants sont usinés, moulés, ou déposés et présentent par conséquent des topographies de surface dépendantes des conditions d'élaboration. Ces topographies de surface non planes vont induire à l'échelle microscopique un angle d'incidence différent de l'angle d'incidence défini macroscopiquement. La Figure 23 représente la différence d'angle d'incidence microscopique entre un échantillon parfaitement plan et un échantillon rugueux. La multitude d'angles d'incidence à l'échelle microscopique peut être transcrite en un angle d'incidence moyen. Le rendement d'émission d'un matériau avec une topographie de surface accidentée sera donc moins sensible à un changement d'angle d'incidence macroscopique qu'un matériau ayant une surface plus plane [53].

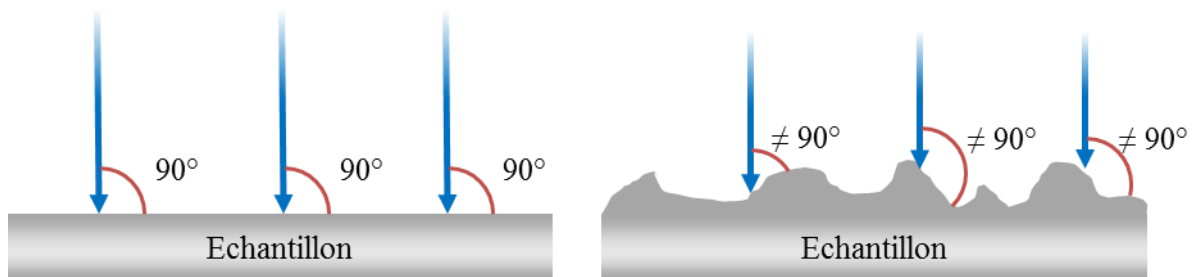


Figure 23. Schéma explicatif de l'angle moyen d'incidence. A gauche ; échantillon plan, à droite ; échantillon rugueux.

La topographie de la surface induit non seulement des différences d'angle d'incidence à l'échelle microscopique mais aussi d'autres phénomènes qui modifient la quantité d'électrons émis localement. En effet, lorsque les électrons incidents impactent un sommet d'une irrégularité de la surface, les électrons secondaires et rétrodiffusés ont plus de facilité à s'extraire du matériau et donc le rendement dans cette zone sera plus important. En revanche lorsque les électrons incidents impactent le fond d'un creux de la rugosité le nombre d'électrons émis est plus faible et la probabilité de recollection des électrons émis est plus importante. Le rendement dans cette zone sera donc plus faible. Ces effets de recollection sont représentés sur la Figure 24. La compétition entre ces deux effets induit, en fonction de l'effet prédominant, une augmentation ou une diminution du rendement d'émission de l'échantillon par rapport à un échantillon avec une surface plane. Suharyanto [37] et Pivi [32] ont

notamment pratiqué des modifications volontaires de topographie de surface pour en observer les conséquences sur les rendements d'émission.

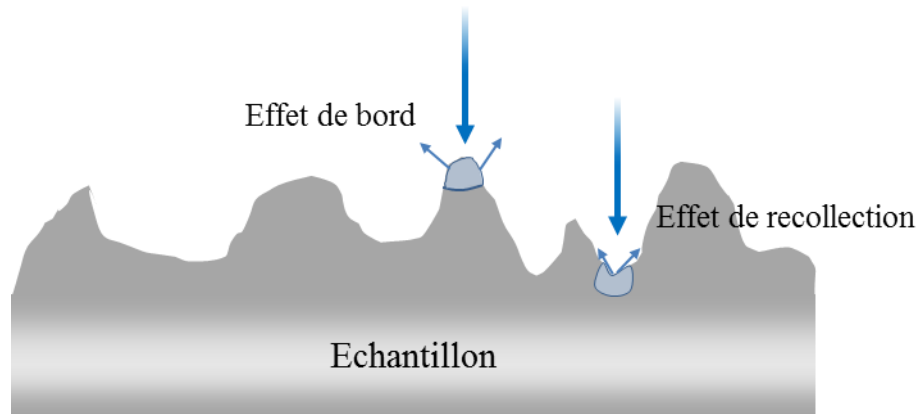


Figure 24. Schéma de l'effet de bord et de recollection.

I.5.1.3. Similitude entre les rendements de métaux exposés à l'air

Il pourrait sembler que la diversité des matériaux existants entraîne logiquement des propriétés d'émission électronique tout aussi diverses. Cependant lorsque les rendements d'émission de matériaux non purs sont comparés, les différences apparaissent faibles. Sur la Figure 25 sont comparés les rendements d'émission de 6 échantillons de nature différente, nitrure de titane, cuivre, acier inox, or, CuBe et de l'argent ayant été exposés et stockés à l'air mesurés par Belhaj [54][55]. Les rendements de ces matériaux ne sont pas parfaitement identiques, des écarts d'énergie de rendement maximum (E_{\max}) et de rendement maximum sont observés. Néanmoins, les tendances de ces courbes de rendement sont très similaires avec par exemple un premier point de *cross-over* qui varie de 20eV pour le CuBe à 35eV pour le TiN. Les rendements maximum oscillent entre 2 pour le cuivre et 2,2 pour l'échantillon d'argent. Ces différences sont très faibles comparées à celles observées sur la Figure 26 entre les rendements des échantillons d'Au et de Cu exposés à l'air [54] et évaporés sous vide [2]. E_{\max} est d'environ 200eV pour les deux échantillons exposés à l'air, alors qu'il se décale à environ 800eV lorsque les matériaux caractérisés sont évaporés sous vide et considérés comme purs.

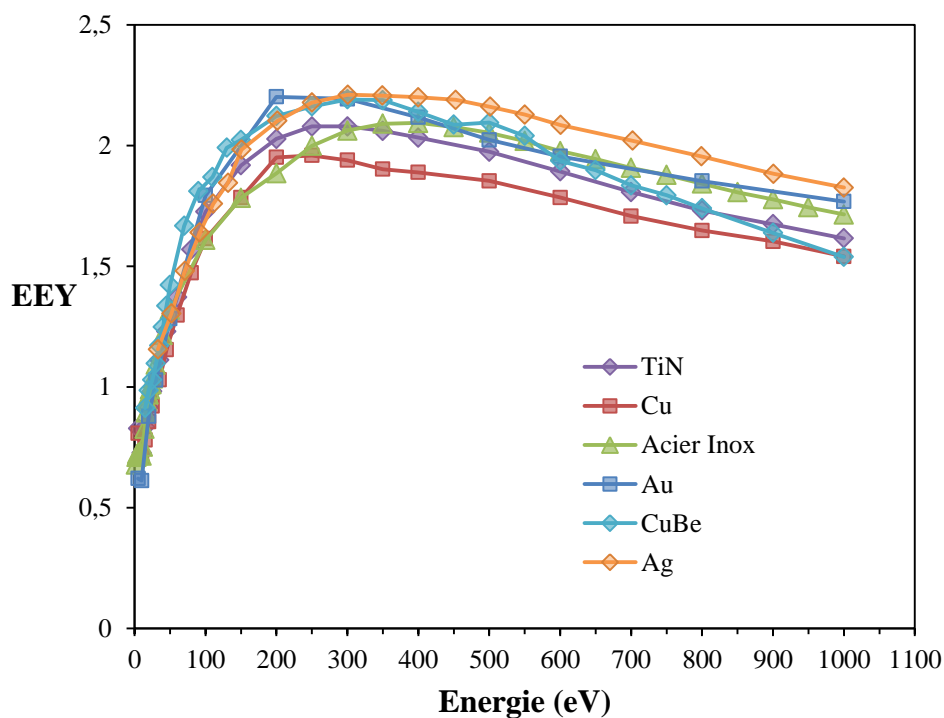


Figure 25. Rendement d'émission de métaux exposés à l'air en fonction de l'énergie incidente [54].

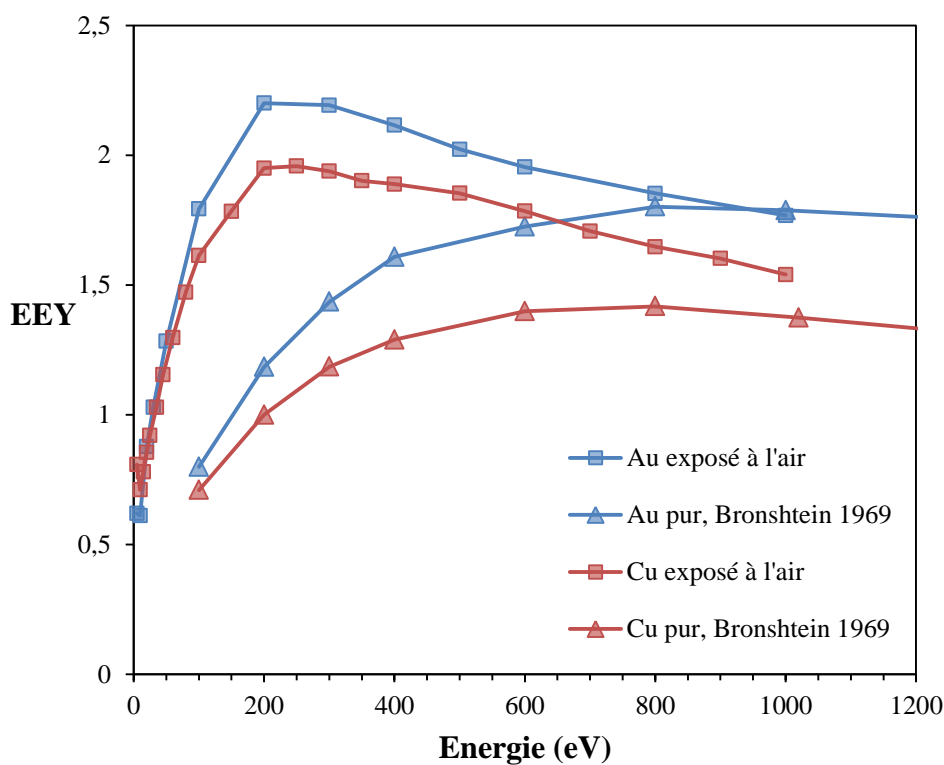


Figure 26. Rendement d'émission d'échantillons d'Au et de Cu exposés à l'air [54] ou évaporés sous vide [2]

Les fortes similitudes observées entre les rendements des différents matériaux métalliques exposés à l'air portent à croire que la contamination naturelle déposée à la surface

tend à uniformiser les rendements d'émission de ces échantillons malgré leurs historiques (transport, stockage) divers.

I.5.1.4. Contamination naturelle

Un métal considéré comme pur lors de son élaboration (>99,99%), présente une concentration très faible en impureté dans son volume (*bulk*). En dépit de sa pureté, ce matériau ne peut plus être considéré comme pur en ce qui concerne sa composition de surface dès lors qu'il subit une exposition à l'atmosphère ambiante. En effet, l'air ambiant contient une certaine quantité d'espèces carbonées volatiles issues des activités humaines, principalement des moteurs à combustion des industries ou encore de l'incinération de déchets et du chauffage des bâtiments [56]. Ces molécules carbonées sont principalement des résidus issus des dérivés pétrochimiques. Elles sont présentes sous la forme de deux principales familles ; les hydrocarbures polycycliques aromatiques (PAHs en anglais) et les hydrocarbures aliphatiques (AHs) ou alcanes. Ces deux types de résidus sont issus de la combustion incomplète de dérivées du pétrole mais aussi d'organismes vivants. La quantité relative des différents AHs et PAHs qui se déposent sur les surfaces a été mesurée par Azimi[57]. Pour cela, un réceptacle spécifique dans lequel les hydrocarbures se sont déposés a été positionné en extérieur. Les AHs et PAHs déposés ont ensuite été séparés par une mise en solution. Les distributions des AH et PAHs ont été mesurées indépendamment par spectroscopie de masse. La distribution des différents alcanes déposés, collectés sur le site de Créteil et Coulommiers par Azimi [57] en fonction des saisons est représentée sur la Figure 27. Une grande majorité des AH collectés sont composés d'un squelette de 26 à 32 atomes de carbone.

Ces hydrocarbures se déposent à la surface de tout matériau et plus particulièrement à la surface des métaux. Des études [56][57][58] ont reporté des mesures de vitesse de dépôt de ces résidus d'hydrocarbure qui peuvent fluctuer en fonction de la situation géographique (proche des zones d'activités, usine, ville). Azimi [57] obtient des vitesses de dépôt de AHs de l'ordre de $19 \text{ à } 30 \text{ mg.m}^{-2}\text{an}^{-1}$ pour les villes de Créteil et Coulommiers. Ces cinétiques sont plus faibles dans le cas des PAHs. Elles sont de l'ordre de $153 \text{ } \mu\text{g. m}^{-2}\text{an}^{-1}$ à Créteil. Amodio [58] a réalisé un recueil des différentes vitesses de dépôt de PAHs de la littérature en fonction de la zone géographique au niveau mondial. La tendance générale veut que plus la zone investiguée est urbaine, plus la vitesse de dépôt est importante.

Les compositions de ces résidus d'hydrocarbures sont proches dans toutes les zones d'activité humaine [58]. Cela laisse à penser que les contaminants déposés sur les matériaux

sont similaires quels que soient la nature du matériau et son lieu de stockage, s'il est stocké à l'air.

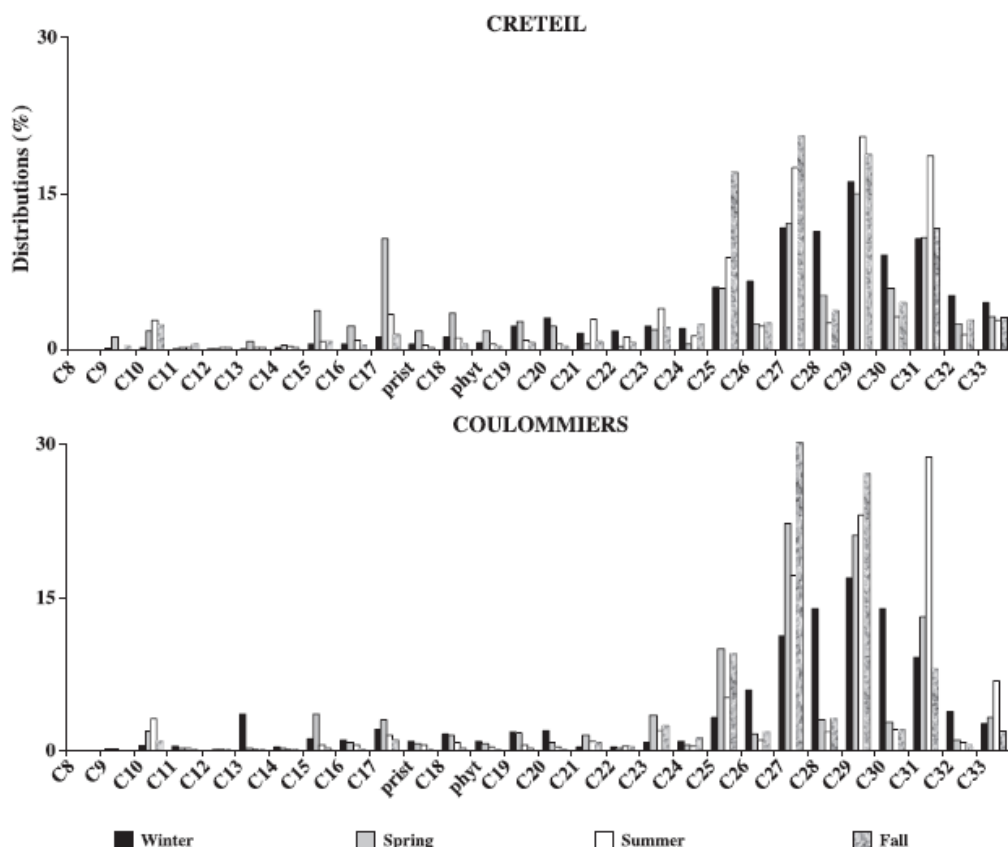


Figure 27. Distribution des différents alcanes déposés, collectés sur le site de Créteil et Coulommiers [57] en fonction des saisons

La surface des métaux présente donc une contamination liée à un dépôt d'espèces carbonées. Le métal pur est supposé être directement présent sous cette couche de contamination. Néanmoins, certains métaux ont une propension à réagir avec les gaz qui composent l'atmosphère. L'exemple idéal est l'aluminium qui s'oxyde au contact du dioxygène de l'air. Une couche d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 (alumine) est donc directement présente à l'extrémité des derniers atomes d'aluminium. McCafferty [59] considère la composition de la surface comme une superposition de couches de plusieurs natures pour un métal possédant un oxyde naturel. Ces couches sont représentées sur la Figure 28. Il résume ces différentes couches en 5 régions distinctes. Le métal pur est recouvert de son oxyde naturel, puis d'une zone d'hydroxyle qui fait office d'interface entre l'oxyde et une couche d'eau chimisorbée au-dessus des hydroxyles. Les contaminants carbonés, dont McCafferty a déterminé la nature des liaisons chimiques par XPS (visible sur la Figure 28), composent la couche supérieure en contact avec l'air.

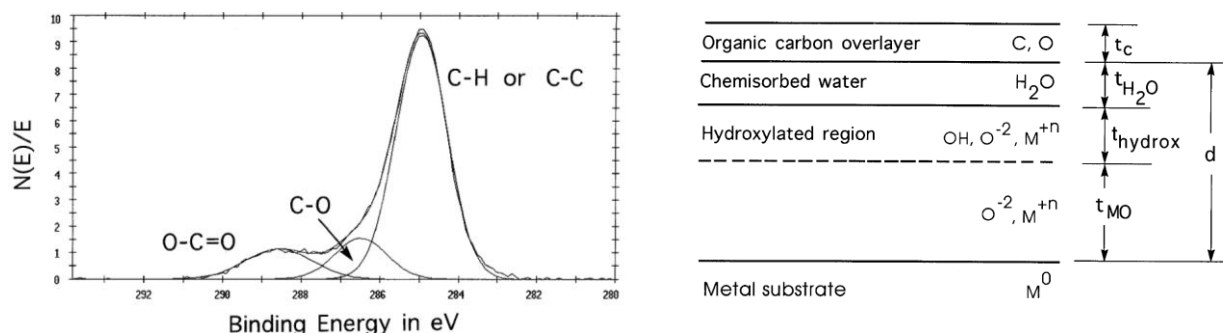


Figure 28. Pic XPS du carbone sur un échantillon d'aluminium exposé à l'air (à gauche), représentation de la composition de surface d'un métal oxydé (à droite) McCafferty [59]

La présence d'un oxyde engendre une modification des propriétés d'émission au même titre que les contaminants naturels si cet oxyde se trouve dans la profondeur moyenne d'échappement des électrons secondaires lors de mesures de rendement par exemple.

L'eau semble aussi être un des contaminants importants présent à la surface de chaque matériau. Elle n'est pas seulement impliquée dans les interfaces avec les hydroxyles comme le décrit McCafferty dans le cas des métaux oxydés. Les molécules d'eau peuvent aussi se déposer à la surface de la couche de composés carbonés et se fixer à ces contaminants par des liaisons faibles de type liaisons hydrogène. Les molécules d'eau peuvent également diffuser vers l'intérieur du matériau [60] à travers les composés carbonés et rester piégée dans les premiers nanomètres de la surface [5]. La présence de cette d'eau en extrême surface peut jouer un rôle important sur les propriétés d'émission des matériaux exposés à l'air.

I.5.1.5. Effet du conditionnement de la surface : effet de l'étuvage et de la dose

Lorsqu'un matériau exposé à l'atmosphère est placé sous vide poussé ou sous UHV (Ultra High Vacuum), une partie des espèces adsorbées à la surface sont désorbées. La cinétique de désorption est faible mais augmente fortement lorsque le matériau est chauffé. L'élimination de ces espèces induit une modification de la composition de la surface du matériau sur une épaisseur de l'ordre de quelques nanomètres. Cela suffit pour affecter de façon notable les propriétés d'émission du matériau. L'exemple du niobium a été étudié par Hilleret [5] et est illustré sur la Figure 29. Sont représentés les rendements d'émission du niobium en fonction d'une période de chauffe d'une heure de l'échantillon pour différentes températures et en fonction de différentes durées de chauffe pour une température de 150°C. Le rendement d'émission diminue avec l'augmentation de la température de chauffe de l'échantillon. Les espèces adsorbées à la surface sont désorbées plus rapidement lorsque l'échantillon est chauffé pendant une heure à 350°C qu'à 150°C. Il est intéressant de noter que le temps de chauffage influe moins que la température sur le rendement du Nb. En effet, les

rendements restent très proches (E_{\max} entre 1,45 et 1,4), que l'échantillon soit chauffé pendant 10 min ou pendant 26 heures à 150°C alors que lorsque l'échantillon est chauffé à 300°C pendant 1h, E_{\max} diminue jusqu'à environ 1,1. Les hautes températures de chauffe permettent d'éliminer de la surface des espèces qui ne sont pas éliminées à des températures plus faibles même en allongeant les durées de chauffe. Henrist [61] a confirmé ces observations sur un échantillon de TiZr. Le changement de composition de surface causé par la désorption de diverses espèces influence donc fortement le rendement d'émission de matériaux.

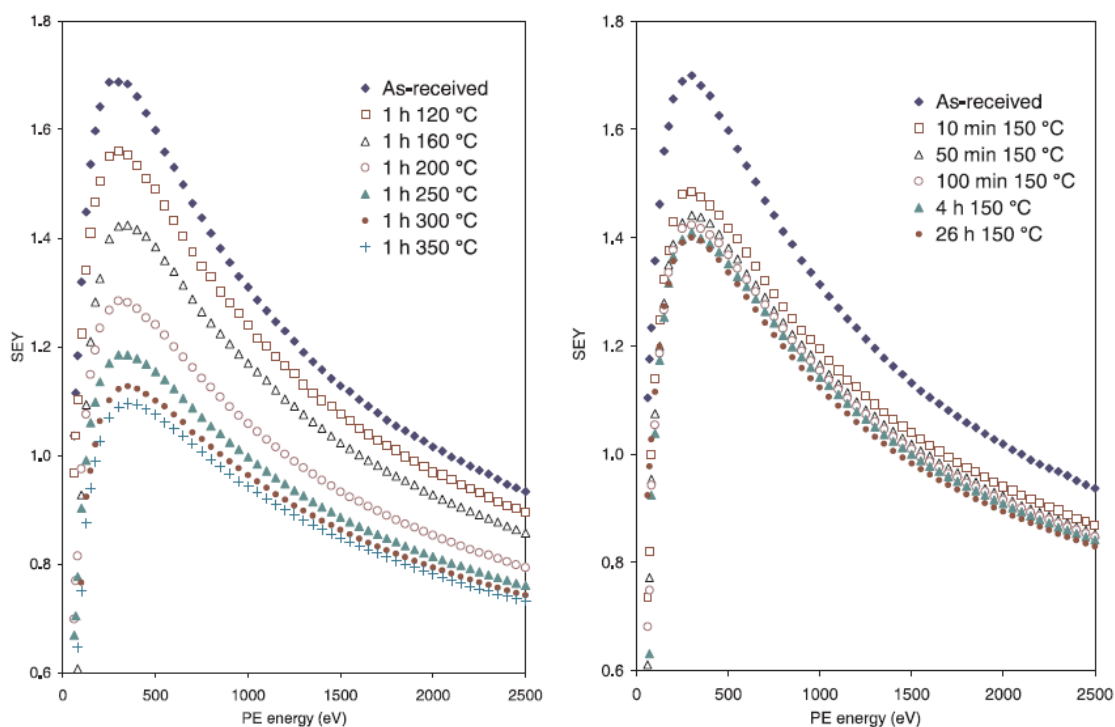


Figure 29. Rendement d'émission du Nb en fonction de la température pour 1h de chauffage (figure de gauche) et en fonction du temps de chauffage pour une température de 150°C [5]

Les espèces carbonées déposées naturellement sur les matériaux lorsqu'ils sont exposés à l'atmosphère ambiante sont en majorité des dérivés et fragments d'hydrocarbures. Une partie de ces hydrocarbures a été identifiée par Hilleret en 2003 par spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS) réalisée sur un échantillon de Nb exposé à l'air. Le spectre est représenté sur la Figure 30. L'auteur a suivi l'évolution de ces composés carbonés par SIMS mais aussi par AES lors de l'étuvage de l'échantillon. Il en conclut que le chauffage de l'échantillon ne permet pas d'éliminer la totalité des composés carbonés de la surface. Une partie de ces derniers diffusent dans le Nb et transforment la surface en carbure de Niobium lorsque la température de chauffe dépasse les 300°C.

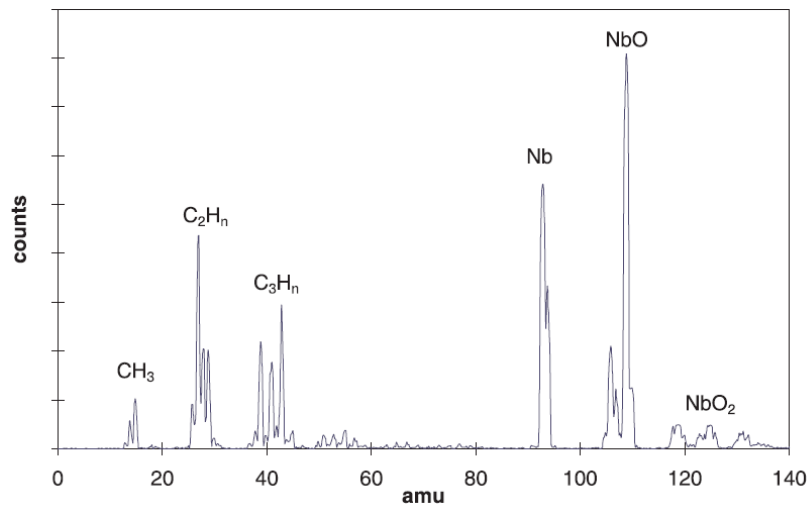


Figure 30. SIMS d'un échantillon de Nb exposé à l'air [5].

Lors de la mise en chauffe sous vide d'un matériau exposé à l'air, la cinétique de dégazage de l'eau déposée à la surface augmente en fonction de la température de chauffe comme l'a mis en évidence Henrist [61]. D'ailleurs, toutes les molécules d'eau ne sont pas évacuées pour une même température de chauffe compte tenu des différents degrés de stabilité des liaisons hydrogène créées avec le substrat. Le fait de chauffer des matériaux n'est pas le seul paramètre qui conduit à des évolutions de leurs propriétés d'émission. Les rendements d'un métal exposé à l'air sont aussi sensibles à la dose reçue par l'irradiation électronique. L'irradiation des divers contaminants tels que les espèces carbonés (hydrocarbures) va induire progressivement des modifications chimiques, des réarrangements de chaînes et des dégazages, de ces composants conduisant à une modification des propriétés d'émission du métal contaminé. Baglin [4] a mis en évidence ce phénomène de conditionnement sur un échantillon de cuivre exposé à l'atmosphère ambiante. Les mesures de rendement sont représentées sur la Figure 31. Le rendement d'émission du cuivre diminue fortement avec la dose. Cette tendance a aussi été observée par Grosso [62] sur un échantillon de cuivre exposé à l'air ainsi que pour un échantillon d'aluminium [63].

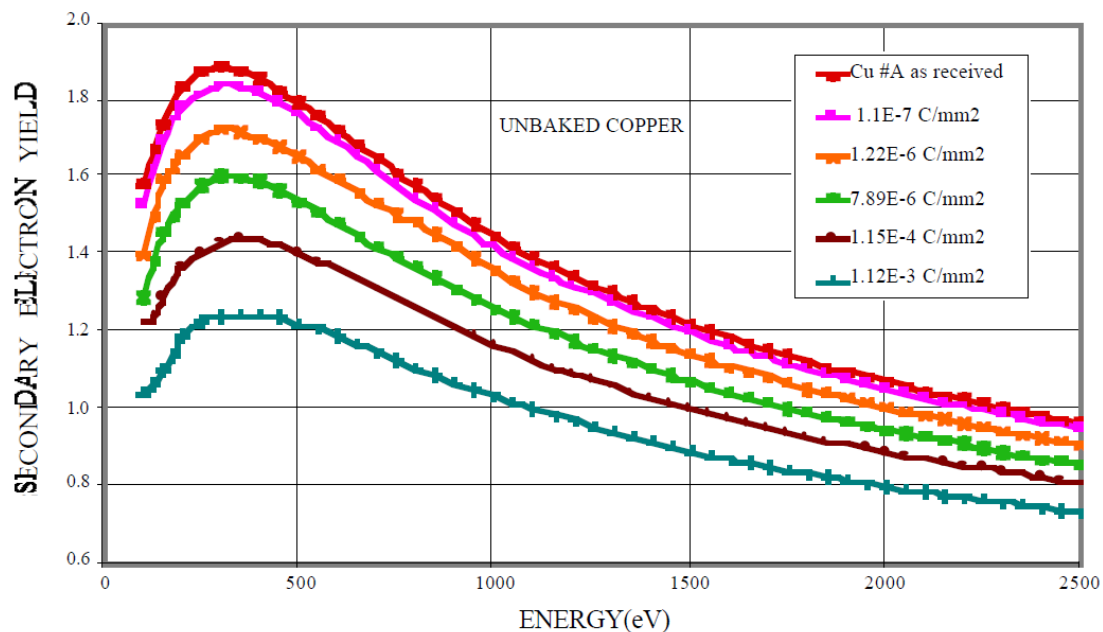


Figure 31. Evolution du rendement du cuivre exposé à l'atmosphère ambiante en fonction de la dose reçu par l'échantillon.

I.5.1.6. Décapage ionique

Afin d'obtenir des échantillons débarrassés de tous contaminants à la surface, l'étuvage n'est pas suffisant puisque seules les espèces faiblement liées à la surface sont évacuées à basse et moyenne température ($<250^{\circ}\text{C}$) et que des phénomènes de diffusion des espèces carbonées (carburation du substrat) se produisent à des températures supérieures à 300°C .

Afin de nettoyer entièrement des échantillons in situ, sous vide, les chercheurs ont détourné un phénomène physique observé pour la première fois à la surface de la cathode d'ampoules à décharge en milieu gazeux (type néon). En effet, l'impact d'ions à la surface de la cathode conduit à une érosion de sa surface. Ce phénomène a donc été utilisé pour éroder volontairement des matériaux. La technique de nettoyage de surface d'échantillon par décapage ionique est largement utilisée dans le domaine de la microanalyse comme par exemple pour étudier la réactivité de matériaux purs par XPS ou AES. Elle est relativement facile à mettre en œuvre et à utiliser lorsque l'objectif est simplement de retirer les contaminants déposés à la surface d'un échantillon [22][44][45][46][6][49]. Cependant, les techniques de décapage ionique peuvent s'avérer plus complexes. Le bombardement ionique induit des modifications de topographie de surface des échantillons en fonction des paramètres d'irradiation choisis. En contrôlant le degré de focalisation du faisceau incident, son angle d'incidence, l'énergie des ions incidents ainsi que leur nature, cette technique permet non seulement de débarrasser l'échantillon de ses contaminants de surface mais peut

être utilisée afin de polir ou dépolir une surface de l'échelle du micromètre jusqu'à l'échelle de quelques nanomètres [64]. Ainsi, cela permet d'obtenir des miroirs, lentilles et autres composants optiques [65] utilisés notamment pour l'observation des étoiles. Les méthodes de polissage ionique pour obtenir des rugosités de l'ordre du nanomètre sont bien entendu plus complexes et plus longues à réaliser qu'un simple nettoyage d'échantillon au cours duquel les modifications de topographie de surface engendrées ne sont pas considérées.

L'irradiation ionique permet également de déterminer la composition chimique de la surface avec des techniques telles que la spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS en anglais) dans laquelle la nature des ions éjectés par les ions primaires est analysée par un spectromètre de masse [66].

Des logiciels de type Monte-Carlo ont été développés afin de simuler la cascade d'interaction produite par le bombardement d'ions sur des solides. Le logiciel SRIM [67] [68] en est un exemple. Il permet d'obtenir des informations telles que la quantité d'atomes arrachés du solide lors de l'irradiation, la profondeur d'implantation des ions au sein d'un solide, le nombre d'atomes mis en mouvement par les ions incidents etc.

I.6. Modèles d'émission électronique

Le rendement est une propriété d'émission importante des matériaux. Connaître le rendement d'émission électronique d'un matériau est par ailleurs un paramètre dimensionnant dans certaines applications scientifiques et industrielles. Néanmoins les essais expérimentaux permettant de caractériser cette propriété sont relativement complexes et coûteux à réaliser. De ce fait le recours à des modèles d'émission électronique prédictifs fiables est d'un grand intérêt pour les communautés scientifiques et industrielles.

De nombreux auteurs ont travaillé à établir une expression analytique qui permette de calculer le rendement d'émission de matériaux à partir de paramètres physiques relativement simples. De plus, une expression analytique peut être résolue aisément avec de faibles temps de calcul. Bruining [26], Dekker [69], Dionne [70], Seiler [71], Vaughan [72] etc. ont proposé des expressions permettant de calculer des courbes de rendement d'émission correctes lorsque les matériaux choisis sont des matériaux purs.

Cependant ces modèles analytiques sont généralement limités à décrire le rendement d'émission secondaire sans tenir compte de la contribution des électrons rétrodiffusés.

Afin d'obtenir de plus amples informations sur ces propriétés d'émission électronique, une autre catégorie de modèles basée sur la technique de simulation de Monte Carlo a été développée. Toute la cascade électronique générée par des électrons incidents dans un

matériau est alors simulée. Le principe de la simulation est basée sur une détermination probabiliste du type et du nombre d'interactions que l'électron va subir tout au long de son parcours dans le matériau. A chaque interaction correspond une probabilité d'occurrence décrite par une section efficace. L'électron incident cède de l'énergie au matériau ou/et est dévié durant son parcours à chacune de ces interactions. Si les processus physiques de mise en mouvement des électrons du matériau, du transport jusqu'à la surface et du franchissement de la barrière matériau-vide sont implémentés dans le modèle, alors cela permet de déduire un rendement d'émission. D'autres propriétés d'émission du matériau telles que la distribution énergétique, la distribution angulaire des électrons émis peuvent être déduites à condition que les modèles implémentés soient physiquement corrects et précis. Pour obtenir un modèle cohérent il est nécessaire que celui-ci prenne en compte le plus grand nombre d'interactions se produisant dans un matériau réel et de maîtriser chacun des modèles décrivant les interactions susceptibles de se produire.

I.6.1.1. Modèles semi-analytiques

De manière générale, les modèles analytiques ou semi-analytiques essaient de transcrire mathématiquement les principales étapes qui conduisent à l'émission d'électrons à savoir, la génération, le transport ainsi que le franchissement de la barrière de potentiel en supposant que ces trois étapes sont indépendantes.

Par exemple le modèle proposé par Dionne définit une quantité d'électrons secondaires générée d'une manière homogène dans une profondeur R , correspondant à la profondeur de pénétration des électrons incidents. Le transport est décrit par une loi d'absorption du type exponentielle. La probabilité de sortie du matériau est représentée par un coefficient multiplicateur constant qui dépend du travail de sortie du métal ou l'affinité électronique d'un diélectrique ou semi-conducteur. L'équation du modèle d'émission secondaire de Dionne est :

$$\delta = \left(\frac{B}{\xi}\right) (Ap\lambda_0)^{\frac{1}{p}} \left(\frac{z}{\lambda_0}\right)^{\frac{1}{p-1}} (1 - e^{-\frac{z}{\lambda_0}}) \quad \text{Eq. I-9}$$

Avec

- δ est le rendement d'émission secondaire
- B est la probabilité de franchissement de la barrière de potentiel (matériau/vide),
- A est la constante d'absorption des électrons incidents,
- z est la profondeur de pénétration des électrons incidents,
- ξ est l'énergie requise pour exciter un électron secondaire,
- λ_0 est la profondeur moyenne d'échappement d'un électron secondaire
- p représente la loi de puissance

Dans l'exemple du modèle de Dionne (Eq. I-9) l'étape de génération est décrite par l'expression :

$$G = \left(\frac{1}{\xi}\right)(Ap\lambda_0)^{\frac{1}{p}} \left(\frac{z}{\lambda_0}\right)^{\frac{1}{p-1}} \quad \text{Eq. I-10}$$

Le terme de transport est décrit par l'expression:

$$T = \left(1 - e^{-\frac{z}{\lambda_0}}\right)$$

Le franchissement de la barrière de potentiel est quant à lui très simple puisqu'il est exprimé par une constante B. Ce terme ne tient donc pas compte de la distribution angulaire des électrons secondaires lorsqu'ils arrivent à l'interface matériau-vide.

I.6.1.2. Modèle de type Monte Carlo

De nombreux modèles probabilistes de type Monte Carlo ont vu le jour afin de reproduire numériquement le plus précisément possible les interactions électrons-matière. Les informations obtenues sont utilisées par exemple pour effectuer des profils de dépôt de dose dans les matériaux, ou obtenir des informations sur les propriétés des rayons X émis, en fonction de l'énergie des électrons et de la nature du substrat. L'exemple du logiciel CASINO [73], couramment utilisé dans la communauté de la micro-analyse par spectroscopie d'émission de rayons X, peut être cité ou encore le code GEANT4 [74] couramment utilisé dans la physique des hautes énergies et dans le spatial. Malheureusement, CASINO et Geant4 sont basés sur des modèles d'interactions valides uniquement pour des énergies supérieures à 500eV. De ce fait, la physique de l'émission secondaire (quelques eV) ne peut y être implémentée. On notera qu'actuellement, une thèse réalisée par Juliette Pierron [75] est en cours pour étendre les capacités de Géant 4 aux très basses énergies.

Pour pallier à cette limitation aux faibles énergies incidentes et au manque de modèle probabiliste traitant l'émission électronique, Roupie [19] a développé un modèle Monte-Carlo dans lequel est implémentée la physique de l'émission secondaire dans le cas de l'aluminium. Il permet d'obtenir les rendements d'émission, les distributions énergétiques des électrons émis ainsi que leur distribution angulaire déjà présentés dans les Figure 9 et Figure 10 dans une gamme d'énergie incidente de faible énergie, de 1 à 100eV.

L'intérêt de ce type de modèle est d'avoir à terme une compréhension globale des processus et paramètres régissant les interactions électrons matière et par conséquent les mécanismes de l'émission secondaire. Pour ce faire, ces modèles nécessitent une validation par comparaison avec des mesures expérimentales. Pour l'instant, ils sont uniquement valides

pour certains matériaux purs tel que l'aluminium pour OSMOSEE et pourraient être améliorés en y implémentant la physique d'émission des matériaux techniques pour une simulation plus réaliste des propriétés d'émission de matériaux réels d'utilité pratique.

Chapitre II. Développement du moyen expérimental CELESTE pour la caractérisation des propriétés d'émission électronique de matériaux techniques et académiques

Afin de mettre en évidence la physique de l'émission électronique pour des matériaux techniques et de la relier à la physique d'émission des matériaux pur, la première étape de cette thèse a consisté à développer un moyen expérimental sous vide permettant de caractériser les principales propriétés d'émission électronique d'un matériau conducteur. Les propriétés d'émission en question sont la quantité d'électrons émis, la contribution de chaque nature d'électrons, secondaires ou rétrodiffusés ainsi que leur distribution énergétique. Ces propriétés sont influencées par de nombreux paramètres physiques tels que la composition de la surface, la topographie de la surface ou encore l'angle d'incidence. Le moyen expérimental devait donc aussi permettre d'étudier l'influence de ces paramètres physiques sur les propriétés d'émission des matériaux choisis.

Afin de mesurer la quantité d'électrons émis, le moyen expérimental devait permettre de réaliser des mesures de rendement d'émission. Pour cela, une enceinte à vide inusitée au sein du département a été remise en état. Les instruments de mesure internes nécessaires ont été conçus afin de s'adapter à la géométrie de l'enceinte à vide.

Afin de séparer la contribution des électrons secondaires et rétrodiffusés au rendement d'émission, un dispositif capable de réaliser des mesures de rendement de rétrodiffusion et compatible avec ce nouveau moyen expérimental a été conçu. Le moyen expérimental a été nommé CELESTE pour Création d'ELEctrons Secondaires sous Tir Electronique. Afin de déterminer la distribution énergétique des électrons émis, un analyseur à électrons hémisphérique a été installé dans CELESTE.

Afin d'étudier l'influence de la contamination sur les propriétés d'émission électronique de matériaux exposés à l'air et de matériaux purs, un protocole expérimental a été développé. Il consiste à caractériser les propriétés d'émission électronique de matériaux techniques via les différents moyens de caractérisation mis en place dans CELESTE, puis à étudier l'évolution de ces propriétés d'émission pendant que les contaminants déposés sur ces échantillons sont peu à peu éliminés par érosion ionique.

II.1. Développement du moyen expérimental CELESTE pour la mesure de rendement d'émission électronique.

II.1.1. Remise en état d'une ancienne enceinte à vide

La première étape a été de développer un moyen expérimental permettant d'effectuer des mesures de rendement d'émission sous vide poussé. Une enceinte à vide en inox de forme cylindrique d'une hauteur d'environ 31cm et de 20cm de diamètre intérieur a été choisie. Elle offre l'avantage d'une grande modularité grâce au nombre important de brides qu'elle possède (10 au total). Cette enceinte à vide a subi de nombreux étuvages externes et des cycles de chauffage de ses instruments internes lors de ses précédentes utilisations. De plus, elle est restée stockée plusieurs années à un emplacement non protégé de la poussière. Afin de travailler dans des conditions de propreté requises pour un vide poussé (10^{-7} mBar), l'enceinte a subi un nettoyage intégral minutieux par ponçage accompagné d'éthanol. Cette étape de nettoyage a aussi permis de vérifier le bon état des brides et notamment des parties assurant l'étanchéité (couteaux). Deux photographies de l'enceinte sont présentées avant et après nettoyage sur la Figure 32.



Figure 32. CELESTE avant et après nettoyage

II.1.2.Mise sous vide

Une fois l'enceinte remise dans un état de propreté acceptable, une première mise sous vide a été effectuée. Pour ce faire, un système de pompage a été installé ainsi qu'une jauge à vide à cathode froide. Les brides de l'enceinte sont prévues pour accueillir des joints d'étanchéité plats en cuivre à usage unique. L'utilisation de joints en cuivre ouvre la possibilité de travailler sous ultravide, c'est-à-dire à une pression inférieure à 10^{-8} mBar. Dans un premier temps, les mesures à réaliser ne nécessitant pas à travailler sous en ultravide, des joints plats en élastomère réutilisables ont été utilisés afin d'assurer l'étanchéité du moyen expérimental. Ils sont compatibles avec un vide de 10^{-7} mBar. Le système de pompage est constitué d'un groupe de pompage primaire ; soit une pompe sèche à membrane atteignant 10^{-1} mBar reliée en série à un système de pompage secondaire ; soit une pompe turbomoléculaire Alcatel ATH 31+ avec une pression limite de 10^{-7} mBar. Un manipulateur magnétique compatible ultravide permettant la translation suivant l'axe de la canne ainsi que la rotation autour de ce même axe a été installé. Un hublot permet de visualiser l'intérieur du moyen. Les brides restantes ont été fermées par des bouchons.

Le vide à l'intérieur de l'enceinte a atteint 10^{-7} mBar après une semaine de pompage confirmant l'étanchéité de l'enceinte.

II.1.3.Choix de la méthode de mesure du rendement d'émission électronique

Afin de mesurer le rendement d'émission d'un matériau, un échantillon est irradié par un faisceau d'électrons généré par un canon à électron. Un canon à électrons Kimball Physics ELG-2/EGPS-1022 avec une gamme d'énergie de travail de 5 à 2000eV a été utilisé pour les travaux de thèse. Comme cela a été décrit dans l'état de l'art, il est possible d'effectuer ces mesures de rendement d'émission soit avec un faisceau d'électrons continu [31][33] soit avec un faisceau d'électrons pulsé [39][34]. Dans le cadre de la thèse, le choix a été fait d'utiliser un faisceau pulsé pour limiter l'effet de conditionnement¹ de la surface occasionné par effet de dose [4]. Cet effet de conditionnement est encore mal compris par la communauté scientifique, mais peut être attribué en partie aux mécanismes de désorption et d'adsorption de contaminants. Il peut par exemple conduire à l'évolution du rendement au cours de la mesure. Pour obtenir un faisceau électronique pulsé, un générateur de fonction a été relié à la grille du canon à électrons. Lorsque le canon n'émet pas d'électrons, une tension négative appliquée sur la grille bloque l'extraction des électrons du filament par le Wehnelt. L'application d'une

¹ "conditionning" en anglais

impulsion de tension positive superposée à cette tension négative de grille permet d'extraire des électrons incidents de manière impulsionnelle.

Le flux du faisceau d'électrons primaires est quantifié par la mesure du courant incident I_f . Certains auteurs ont utilisé une plaque métallique polarisée positivement pour capter les électrons du faisceau incident (voir Figure 33). La polarisation positive permet d'empêcher l'échappement des électrons secondaires générés sur la plaque. Parmi ces auteurs, certains ont polarisé cette plaque aux alentours de 500V [76][32] et d'autres ont choisi de polariser leur plaque avec un potentiel positif simplement supérieur à l'énergie conventionnelle des électrons secondaires (soit 50eV) [9][27]. L'inconvénient majeur de cette technique est que le courant mesuré ne correspond pas à la totalité du courant incident si l'énergie des électrons du faisceau incident est supérieure au potentiel de la plaque. En effet, certains électrons rétrodiffusés possèdent alors une énergie suffisante pour s'échapper de la plaque. Ils ne sont pas comptabilisés et la mesure du courant incident est donc biaisée. Pour remédier à cet inconvénient, la mesure du courant incident peut être réalisée par une cage de Faraday [29]. Elle présente le large avantage de capter les électrons primaires ainsi que la plupart des électrons secondaires et rétrodiffusés générés dans le fond de la cage. Les deux méthodes sont représentées sur la Figure 33. L'utilisation d'une cage de Faraday pour la mesure du courant incident a été choisie pour les travaux de thèse. Une polarisation positive de l'ordre de 9V de l'intérieur de la cage a été appliquée pour réduire au maximum l'échappement des électrons émis de la cage.

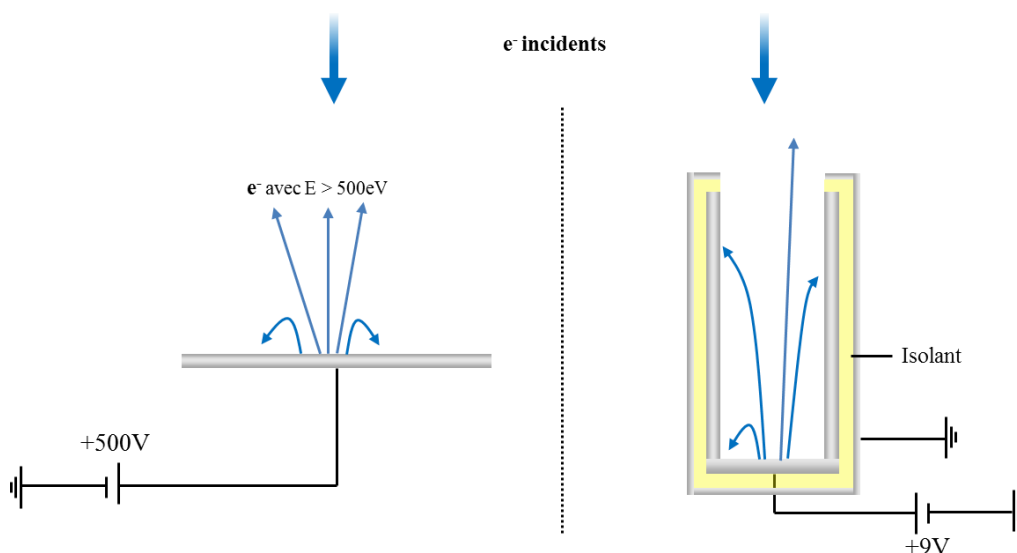


Figure 33. Comparaison entre mesure de courant incident avec une plaque polarisée (à gauche) et une cage de Faraday (à droite).

Après avoir obtenu le flux d'électrons incidents en mesurant le courant faisceau, il est nécessaire pour calculer le rendement d'émission de connaître le flux d'électron émis I_e . Pour cela il existe deux principales méthodes de mesure de courant émis qui ont été décrites dans la partie I.4.1. La première méthode, appelée méthode du collecteur, consiste à mesurer directement le courant émis grâce à un collecteur placé au-dessus de l'échantillon [4][37]. La principale difficulté dans cette méthode est d'obtenir un collecteur avec une géométrie qui permette de récolter la totalité des électrons émis. Leur principe est rappelé sur la Figure 34.

La seconde méthode, appelée méthode du courant échantillon consiste à mesurer le courant qui traverse l'échantillon I_s lors de l'irradiation [31][33][30]. Cette méthode est réservée à l'étude des matériaux suffisamment conducteurs. Le courant échantillon est positif lorsque le rendement d'émission est supérieur à 1 puisque le nombre d'électrons émis est plus important que le nombre d'électrons reçus. Les électrons émis du matériau laissent une quantité de trous vacants qui seront comblés par des électrons provenant de la masse. A l'inverse, lorsque le rendement d'émission est inférieur à 1, le courant échantillon est négatif. Dans le cas de la méthode de mesure du courant échantillon, l'échantillon est polarisé négativement de quelques Volts (-9V dans les travaux de thèse) afin d'éviter que des électrons émis de très faible énergie ne soient collectés à la surface de l'échantillon. Dans le cas de la méthode du collecteur, le champ attracteur du collecteur suffit à attirer les électrons de plus faible énergie. Les deux méthodes sont en pratique très fiables mais la méthode du courant échantillon a été retenue pour les travaux de thèse pour sa simplicité de mise en œuvre comparée à la méthode du collecteur.

Cependant si la méthode du collecteur est associée à une mesure du courant échantillon (donc combinaison des méthodes du collecteur et de la méthode du courant échantillon) elle permet de s'affranchir des fluctuations de faisceau incident et ne nécessite plus une mesure préalable de courant faisceau.

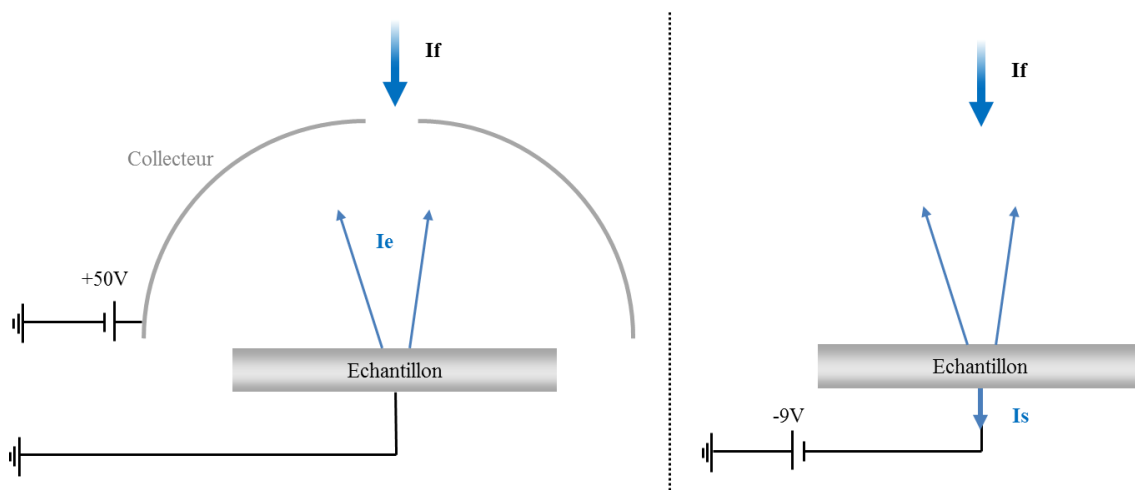


Figure 34. A gauche : méthode collecteur, à droite : méthode du courant échantillon

Les rendements d'émission mesurés au cours de la thèse ont été réalisés avec un courant incident d'environ 100 nA/cm². Les courbes de rendement ont été mesurées avec 20 points d'énergies différentes correspondant chacun à 3 pulses de 100 μ s. Soit un total de 60 pulses pour une mesure de rendement d'émission. Un pulse correspondant à une charge de 10⁻⁷C, l'échantillon est donc irradié avec une charge de 6.10⁻¹² Cmm⁻² lors d'une mesure de rendement d'émission

II.1.4. Conception des instruments internes : Porte échantillon, cage de Faraday et support de cage

Les instruments internes nécessaires à la mesure de rendement d'émission tels que la cage de Faraday, le support de la cage et le porte échantillon ont été conçus en tenant compte de la géométrie de l'enceinte, de la géométrie du manipulateur disponible ainsi que des spécificités nécessaires à chaque instrument.

II.1.4.1. Porte échantillon

Le porte échantillon a été conçu de façon à se fixer sur la partie cylindrique de la canne du manipulateur; il est représenté sur la Figure 35. Le support est traversé par la canne en gardant la surface supérieure du support la plus proche possible de l'axe de rotation de la canne afin de limiter le décalage de l'échantillon par rapport au centre du faisceau incident lors de la rotation de la canne. L'isolation de l'échantillon par rapport à la canne a été assurée par le choix du PRFE (Téflon) comme matériau du porte échantillon. Une forme carrée a été choisie pour que ce support s'adapte à l'échantillon principal, lui aussi de forme carrée. Cependant, les dimensions du support ont été réduites par rapport à la taille de l'échantillon. L'échantillon déborde donc du support de 2mm de chaque côté. Cela a permis de s'assurer que le faisceau électronique incident ne vienne pas irradier directement le support et par conséquent d'éviter tout phénomène de charge du Téflon. Le manipulateur permet des déplacements en translation parallèlement à l'axe de la canne et en rotation autour de ce même axe. L'échantillon a été fixé par des vis métalliques traversant l'échantillon et le porte dans deux des quatre angles de l'échantillon afin d'obtenir une tenue mécanique optimale. Une des vis a été utilisée pour établir le contact électrique pour mesurer le courant échantillon.

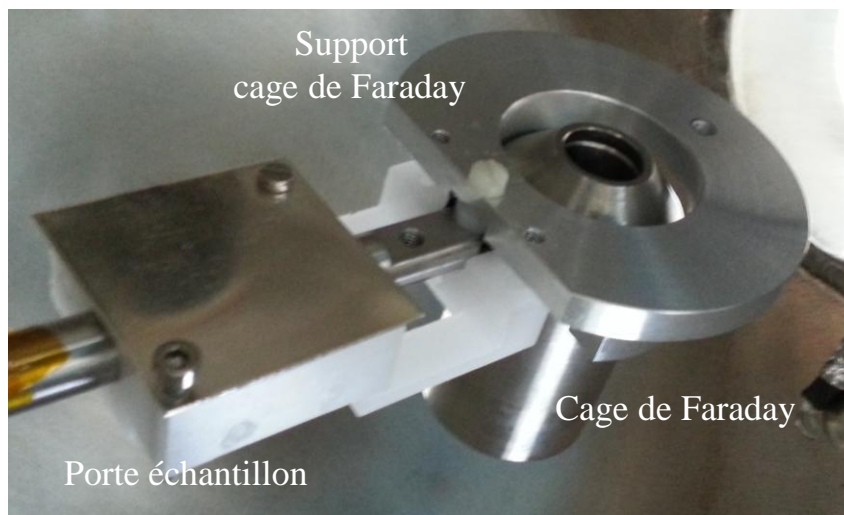


Figure 35 .Porte échantillon fixé sur la cage

II.1.4.2. La cage de Faraday et son support

La focalisation du faisceau incident est un paramètre important qui ne peut être négligé lorsque des caractérisations de propriétés d'émission sont réalisées et en particulier aux basses énergies d'incidence. En effet, il est indispensable de maîtriser la zone irradiée par le faisceau incident afin de s'assurer de caractériser l'échantillon souhaité et non un matériau qui constitue une partie du dispositif expérimental. Dans le cadre de ces travaux de thèse, la surface irradiée a été de l'ordre de grandeur du rayon intérieur de la cage de Faraday. Une cage de Faraday de profondeur 41 mm et de diamètre interne de 11,3 mm a été utilisée. Afin de faciliter et de contrôler la focalisation du faisceau incident, un support de cage électriquement indépendant a été conçu. La partie extérieure de la cage de Faraday est généralement reliée à la masse. Dans le cas présent, elle a été reliée au support de la cage. Ainsi, lors des mesures de courant faisceau, le courant capté par la partie extérieure de la cage et le support de la cage a pu être mesuré. Il a donc été possible de vérifier si le faisceau incident irradiait une zone hors de la cage de Faraday et de l'ajuster en conséquence.

II.1.5. Validation de la capacité de CELESTE à réaliser des mesures de rendement d'émission

Les instruments mis en œuvre dans CELESTE ont donc permis d'effectuer des mesures de rendement d'émission sur l'échantillon d'argent, fourni par Goodfellow, de référence Ag000470/31, d'une épaisseur de 0,5mm. L'échantillon a été placé sous vide secondaire à 10^{-7} mBar durant 7 jours avant de réaliser les mesures afin d'assurer le dégazage des surfaces internes du moyen expérimental. La cage de Faraday polarisée à +9V et l'échantillon polarisé à -9V ont été reliés à un oscilloscope sur des voies avec une impédance

d'entrée de $1\text{M}\Omega$ afin de mesurer le courant faisceau ainsi que le courant échantillon. Le rendement d'émission a été mesuré sur une gamme de 50 à 2000eV à incidence normale. L'énergie des électrons à la sortie du canon a été ajustée afin de prendre en compte la polarisation négative de l'échantillon. Par exemple, lorsque le rendement a été mesuré pour une énergie incidente de 100eV au niveau l'échantillon, l'énergie des électrons à la sortie du canon était de 109eV pour compenser la polarisation négative de -9V de l'échantillon. Le rendement d'émission mesuré dans CELESTE est comparé sur la Figure 36 au rendement d'émission du même échantillon mais dont la mesure a été réalisée dans le moyen expérimental éprouvé DEESSE. Il est important de noter que l'échantillon est resté plusieurs mois sous air entre les mesures réalisées dans DEESSE et celles réalisées dans CELESTE. Malgré cet écart, les rendements obtenus sont très proches. Les valeurs de rendement obtenues dans CELESTE sont légèrement plus élevées entre 50 et 400eV que celles obtenues dans DEESSE. Le rendement maximum obtenu dans CELESTE est de 2,27 alors qu'il est de 2,21 dans le cas de DEESSE.

Le bon accord entre les rendements d'émission obtenus dans les deux moyens expérimentaux a démontré la capacité du moyen CELESTE à réaliser des mesures de rendement d'émission fiables.

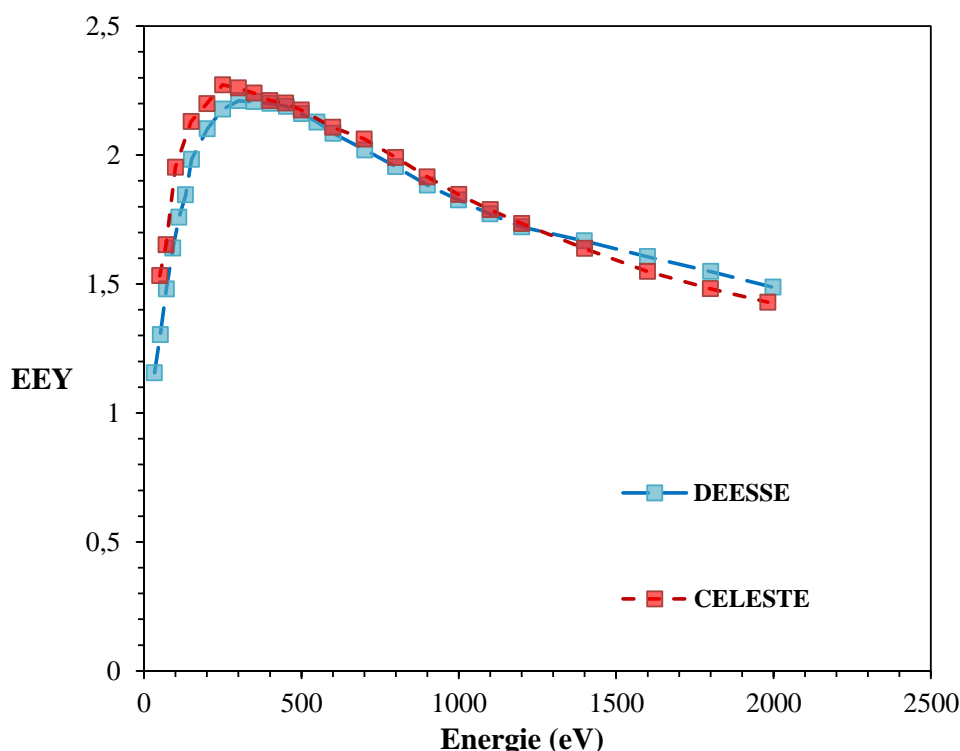


Figure 36. Comparaison du rendement d'émission totale à incidence normale dans DEESSE et CELESTE de l'argent préalablement exposé à l'air

II.2. Conception d'un dispositif de mesure permettant l'étude du rendement de rétrodiffusion

La seconde étape du développement du moyen expérimental a été de concevoir un dispositif permettant d'effectuer des mesures de rendement de rétrodiffusion à incidence normale mais aussi en fonction de l'angle d'incidence. En effet l'information donnée par le rendement d'émission électronique totale d'un matériau est cruciale mais pour obtenir une information plus complète il est préférable de mesurer la contribution de chaque nature d'électrons au rendement d'émission électronique. La mesure de rendement de rétrodiffusion permet d'obtenir la proportion d'électrons rétrodiffusés et par conséquent la quantité d'électrons secondaires émis par soustraction du rendement de rétrodiffusion au rendement d'émission.

Le dispositif a été conçu suivant une méthode de séparation des électrons secondaires des électrons rétrodiffusés, différente de ce que la majorité des auteurs utilisent. Il a été modélisé sur le logiciel GMSH [77] et a fait l'objet de simulations numériques afin de s'assurer que la géométrie choisie n'engendrait pas de perte d'information. Il a ensuite été mis en œuvre et testé expérimentalement afin de valider son bon fonctionnement en conditions réelles.

Les principaux défis pour réaliser des mesures de rendement d'électrons rétrodiffusés sont d'empêcher l'extraction des électrons secondaires et d'éviter toute collecte d'électron parasite soit par le collecteur si la méthode du collecteur est choisie, soit par l'échantillon si la méthode de mesure du courant échantillon est choisie. En effet, le moyen qui paraît le plus simple pour obtenir un rendement de rétrodiffusion est de polariser l'échantillon positivement (+50V) et donc de retenir les électrons secondaires, et de mesurer directement le courant émis ou le courant échantillon. Malheureusement les électrons parasites faiblement énergétiques qui sont générés dans l'enceinte sont alors attirés par l'échantillon polarisé positivement, ce qui fausse les mesures. La méthode la plus usitée dans le domaine pour effectuer des mesures de rendement de rétrodiffusion est appelée méthode à grille retardatrice. Cette méthode est amplement décrite dans la littérature [9][8][7][42][71]. Elle est basée sur l'utilisation d'une méthode de type collecteur associée à un empilement de grilles retardatrices. De nombreuses méthodes de mesure de rendement de rétrodiffusion basées sur le même principe de fonctionnement ont été développées. Elles se rapprochent plus de différentes variantes de la même méthode avec des degrés d'optimisation différents. Le principe de cette méthode est décrit dans la partie I.4.2 et une revue des différents paramètres utilisés par les auteurs y est réalisée.

Les principaux inconvénients de cette technique sont les suivants. Tout d'abord, elle engendre des structures relativement complexes et difficiles à mettre en œuvre pour l'installation de grilles. Ensuite elle nécessite de connaître précisément la transparence électrostatique de la grille ou de la succession de grilles utilisée. Les valeurs les plus récurrentes dans la littérature se situent autour de 80 à 85% de transparence géométrique. Les grilles retardatrices sont indispensables à cette technique de mesure mais elles engendrent des incertitudes. En effet, les électrons tertiaires générés sur ces grilles (reliées à la terre ou polarisées négativement) par les électrons rétrodiffusés sont ensuite captés par le collecteur ou par l'échantillon et par conséquent ils sont susceptibles de fausser les mesures. Des étalonnages à partir du rendement d'un échantillon connu sont probablement effectués.

Afin de s'affranchir de ces contraintes, un dispositif de mesure de rendement a été développé sur un autre principe qui n'implique pas l'utilisation de grille et qui s'avère plus simple de mise en œuvre.

II.2.1.Principe du dispositif de mesure de rendement de rétrodiffusion

Le principe du dispositif de mesure est basé sur le filtrage des électrons émis par une barrière électrostatique établie au-dessus de l'échantillon. Pour cela, une plaque métallique entourant l'échantillon est polarisée négativement. La barrière de potentiel établie au-dessus de l'échantillon bloque alors l'extraction des électrons les moins énergétiques. La valeur de la barrière peut être ajustée directement en modifiant la tension de polarisation de la plaque métallique. Les électrons secondaires (SE) qui sont les électrons les moins énergétiques, sont donc confinés et seuls les électrons plus énergétiques, à savoir les électrons rétrodiffusés (BSE), peuvent franchir cette barrière de potentiel. De plus, la barrière de potentiel repousse les électrons tertiaires (TE) générés sur les parois de l'enceinte par les électrons rétrodiffusés et évite donc leur collection par l'échantillon. Le rendement de rétrodiffusion est calculé de la même manière que pour une mesure de rendement d'émission via la mesure du courant échantillon et du courant faisceau.

Le principe du dispositif est représenté sur la Figure 37. La valeur du potentiel de -80V appliqué à la plaque métallique a été déterminé lors des tests de validation expérimentale. La valeur de l'isopotential de -29V formant la barrière est issue de simulations numériques réalisées sur SPIS [78], un logiciel Particle In Cell (PIC).

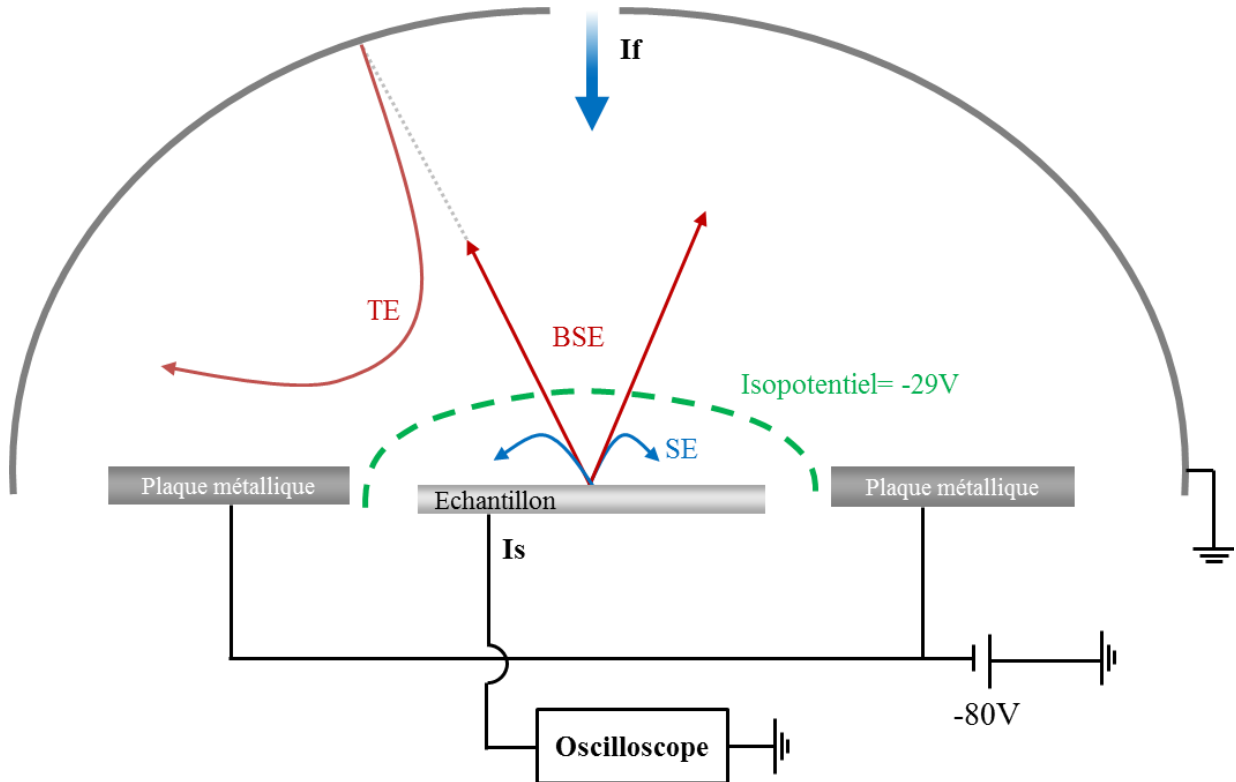


Figure 37. Principe du dispositif de mesure de rendement de rétrodiffusion

Il a été découvert après tout le processus de conception, de test et de validation du dispositif que son principe avait déjà été étudié par Frederickson [79] en 1972. Cette technique avait alors été développée afin de simplifier les mesures de rétrodiffusion aux grandes énergies incidentes sur des matériaux conducteurs. Frederickson effectue notamment des mesures pour des énergies incidentes supérieures à 200 kV. Le dispositif mis en œuvre à l'époque permettait aussi de simplifier les mesures de rendement de rétrodiffusion en fonction de l'angle d'incidence et était assez proche du dispositif développé pendant ces travaux de thèses. Cependant il semble ne jamais avoir été réutilisé par un autre auteur par la suite.

II.2.2. Conception du dispositif

Le dispositif a été conçu de manière à s'adapter simplement sur le porte échantillon par serrage. Il s'agit d'une plaque métallique s'apparentant à un cadre d'une largeur de 20 mm et d'une épaisseur de 3 mm. La forme carrée a été choisie pour épouser au mieux la forme de l'échantillon et donc obtenir la meilleure homogénéité du champ électrique au-dessus de celui-ci. Un écart de 3 mm a été laissé entre l'échantillon et l'anneau. Le carré interne de l'anneau mesure 36 mm de côté (échantillon de 30 mm de côté).

Le dispositif ainsi que le moyen expérimental CELESTE ont été modélisés en trois dimensions grâce au logiciel GMSH [77] afin de réaliser des simulations numériques via le logiciel SPIS. Le maillage surfacique crée est représenté sur la Figure 38. Les mailles peuvent être de tailles différentes. Elles sont petites afin d'obtenir des calculs raffinés dans les zones souhaitées telles qu'aux alentours de l'échantillon et de la plaque. Elles sont en revanche plus grandes sur la surface de l'enceinte. Les principaux éléments internes tels que la canne, le support échantillon, la plaque métallique du dispositif et la cage de Faraday sont modélisés. Seule la cage et son support ne sont pas représentés de façon réaliste pour limiter le nombre de mailles non nécessaires et donc limiter les temps de calcul. Chaque élément est rattaché à un groupe physique qui possède ses propres propriétés physiques, comme la nature du matériau, ses propriétés électriques, etc. Le potentiel électrique de chaque groupe physique peut être défini indépendamment des autres groupes physiques. Par exemple, l'échantillon représente un groupe physique qui est à un potentiel de 0 V et constitué d'argent. La plaque métallique du dispositif quant à elle est un groupe physique avec un potentiel défini de -80V. Un maillage en 3 dimensions est ensuite défini sous la forme de tétraèdres. Le nombre de tétraèdres dépend directement du nombre de mailles surfaciques.

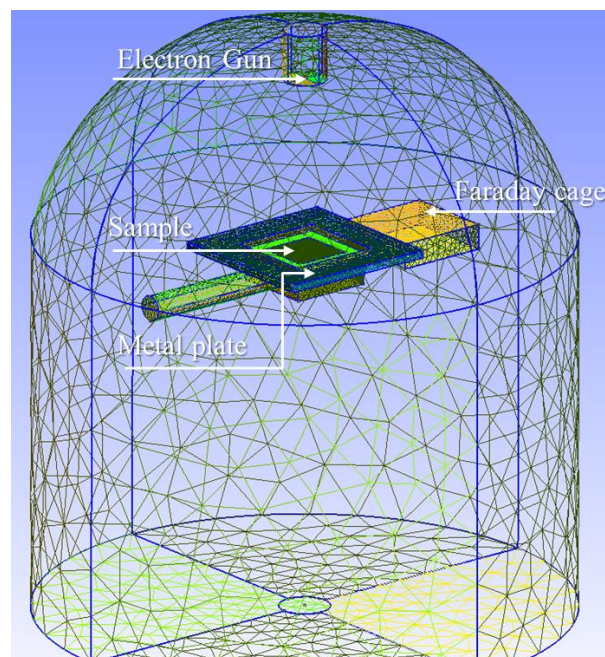


Figure 38. Maillage surfacique de CELESTE et du dispositif de mesure de rétrodiffusion avec GMSH [77]

II.2.3.Simulations numériques du comportement du dispositif

Les simulations numériques ont reproduit l'irradiation d'un échantillon d'argent par un faisceau d'électrons incidents avec le dispositif de rétrodiffusion installé. Elles ont eu pour but de vérifier que la configuration choisie pour le dispositif permettait bien d'empêcher l'extraction des électrons secondaires en les repoussant sans qu'ils ne s'échappent par les interstices entre l'échantillon et la plaque métallique. Les paramètres principaux considérés lors des simulations ont été le potentiel des éléments du dispositif expérimental et tout particulièrement celui de la plaque métallique, et les paramètres physiques du faisceau incident. Lorsque la plaque est polarisée négativement, des lignes de champ s'établissent au-dessus de l'échantillon. Trois isopotentiels sont représentées sur la Figure 39 dans le cas où la plaque est polarisée à -80V. Les autres éléments du moyen expérimental sont à un potentiel nul constant. La ligne de champ à -29V est considérée comme la barrière car elle est la ligne de champ la plus négative reliant les côtés opposés de la plaque au-dessus de l'échantillon. Elle définit l'énergie de l'électron le plus énergétique qu'elle pourra repousser, en considérant que cet électron arrive dans une direction normale à cette ligne de champ. Des lignes de champ avec un potentiel supérieur à -29V relient aussi les côtés opposés de la plaque au-dessus de l'échantillon. Pour des raisons de clarté elles ne sont pas représentées sur la Figure 39 mais visibles sur la représentation du potentiel au sein de l'enceinte sur la Figure 40. Les électrons émis d'énergie inférieure à 29eV, seront repoussés avant d'atteindre la ligne de champ la plus négative au-dessus de l'échantillon (-29V). Le potentiel des lignes de champ peut être augmenté ou diminué par simple modification du potentiel de la plaque. Le potentiel de la barrière peut donc être ajusté afin d'obtenir la valeur souhaitée.

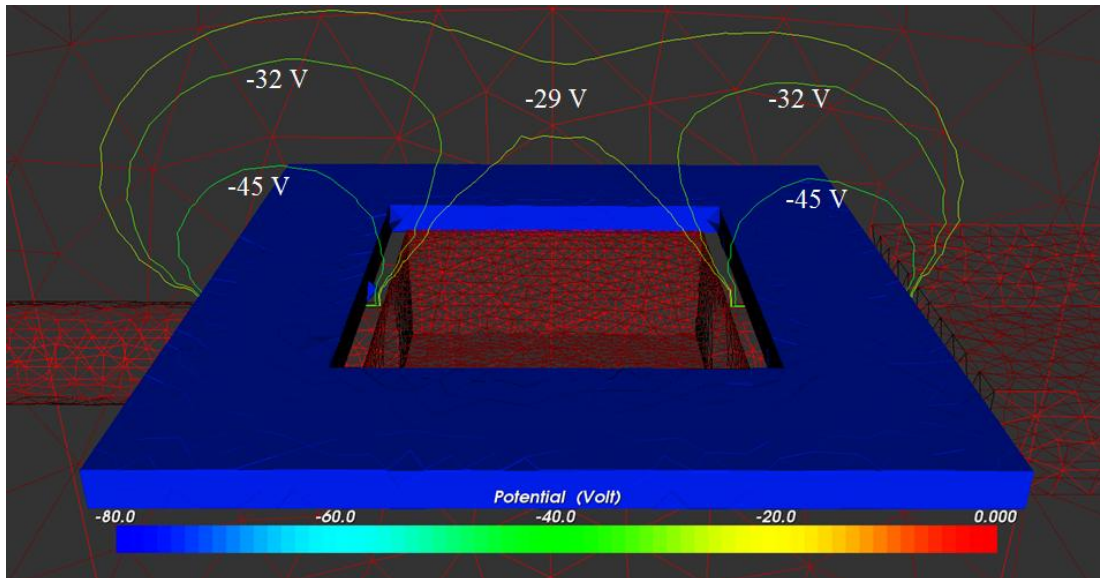


Figure 39. Lignes de champ au-dessus de l'échantillon pour une polarisation de la plaque de $-80V$

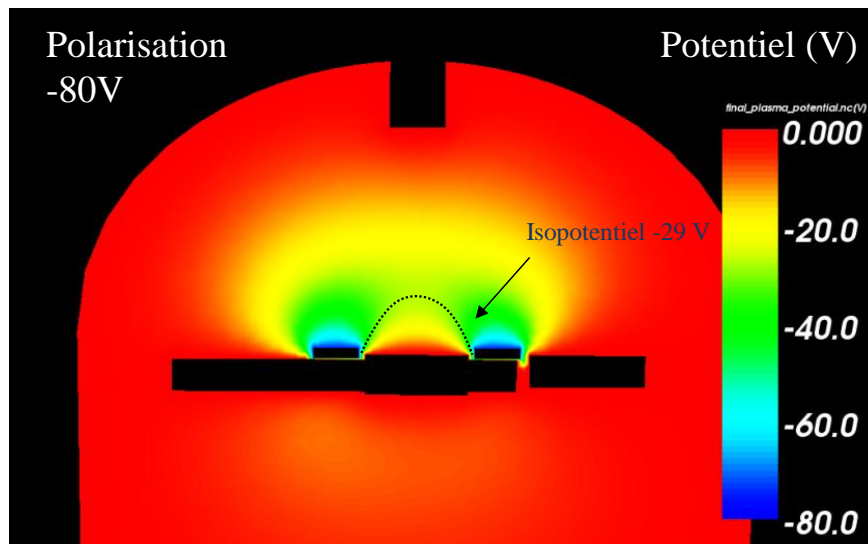


Figure 40. Représentation du potentiel à l'intérieur de l'enceinte CELESTE lorsque la plaque est polarisée à $-80V$

Afin de reproduire les conditions d'irradiation expérimentales, le faisceau électronique incident est simulé par un faisceau axisymétrique dont la distribution énergétique, le diamètre, la dispersion angulaire et le flux sont contrôlés. Une coupe d'une simulation du courant faisceau irradiant l'échantillon est illustrée sur la Figure 41. L'intensité du faisceau d'électrons est représentée par le logarithme décimal de la densité électronique, représentation qui permet de visualiser la présence d'électrons à un endroit donné moyennée sur toutes les étapes de calcul représentant un certain pas de temps. La dispersion angulaire du faisceau incident est visible. Le cœur du faisceau est plus intense que sa périphérie. Elle tend à reproduire la défocalisation et le profil gaussien d'un faisceau réel de façon la plus crédible possible.

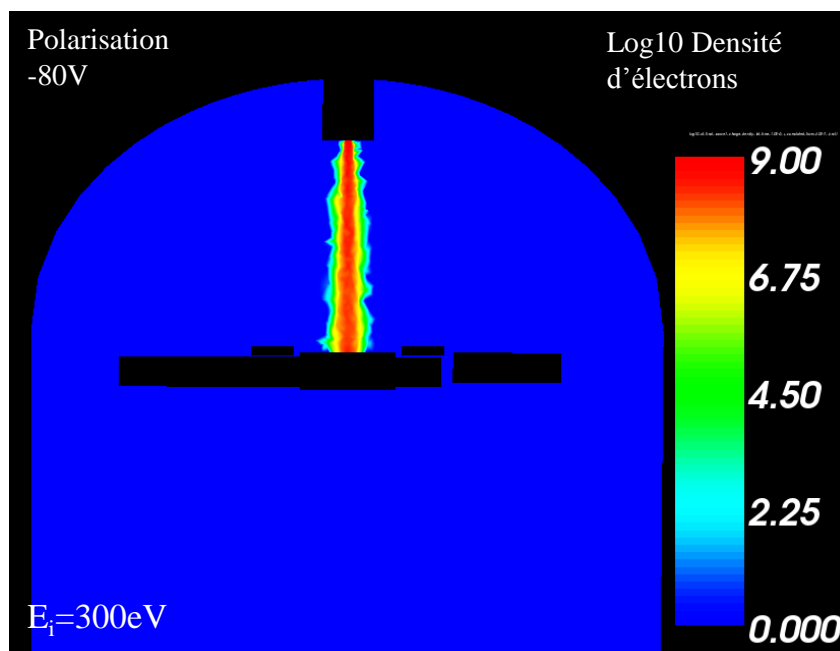


Figure 41. Simulation du faisceau incident sur SPIS

Afin de vérifier et illustrer l'efficacité de la polarisation de la plaque sur le blocage des électrons secondaires, deux simulations ont été effectuées. Un faisceau d'électrons incidents de 300eV avec les mêmes caractéristiques a été utilisé pour les deux simulations. Dans un cas, la plaque a été laissée à un potentiel de 0V, dans l'autre elle a été polarisée à -80V. La densité d'électrons émis est représentée pour les deux cas sur la Figure 42. Lorsque la plaque est à 0V la tache rouge correspondant à une densité d'électrons émis importante, s'étale sur grande surface jusqu'à la moitié de la distance échantillon-canon. Des électrons sont émis sur un angle d'ouverture proche de 180°. La densité des électrons émis aux grands angles (proches de 180°) est bien plus faible que dans une direction normale à la surface de l'échantillon. Cela est lié la distribution angulaire des électrons émis implémentée dans SPIS qui correspond à une courbe maxwellienne pour les SE et s'approche d'une distribution quasi isotrope pour les électrons rétrodiffusés. Une trainée de densité plus faible d'électrons émis peut être distinguée dans l'ombrage de la plaque. Dans le cas de la plaque polarisée à -80V, la diminution de la densité d'électrons émis est flagrante par rapport au cas précédent. La tache rouge est concentrée au plus près de l'échantillon. Le cône d'émission est bien moins intense dans le cas où la plaque n'est pas polarisée. Les électrons secondaires sont donc bien confinés et seuls les électrons rétrodiffusés avec une énergie supérieure à la barrière sont émis. De plus, aucune perte de courant émis n'est à signaler puisqu'aucune présence d'électrons émis n'est détectée en dessous du porte échantillon ou dans les interstices entre le porte-échantillon et la plaque métallique.

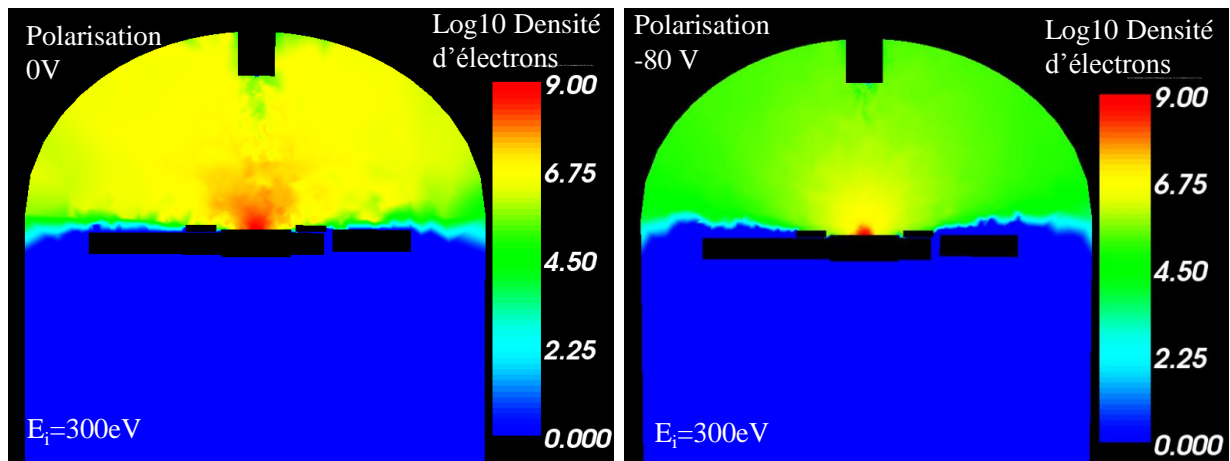


Figure 42. Simulation numérique SPIS donnant la densité d'électrons émis pour une configuration où la plaque métallique est : polarisée à 0V (à gauche) et à -80V (à droite)

II.2.4. Validation expérimentales du dispositif

Les simulations numériques ayant permis de confirmer que très peu de signal pouvait être perdu dans cette configuration, le dispositif a alors été usiné puis installé dans CELESTE. Il est illustré sur la photographie de la Figure 43. La plaque métallique, initialement carrée, a été de nouveau usinée pour arrondir un côté, afin qu'elle épouse la géométrie cylindrique de l'enceinte lorsque qu'elle n'est pas utilisée. La canne peut être alors tirée au maximum pour effectuer la mesure de courant faisceau avec la cage de Faraday.

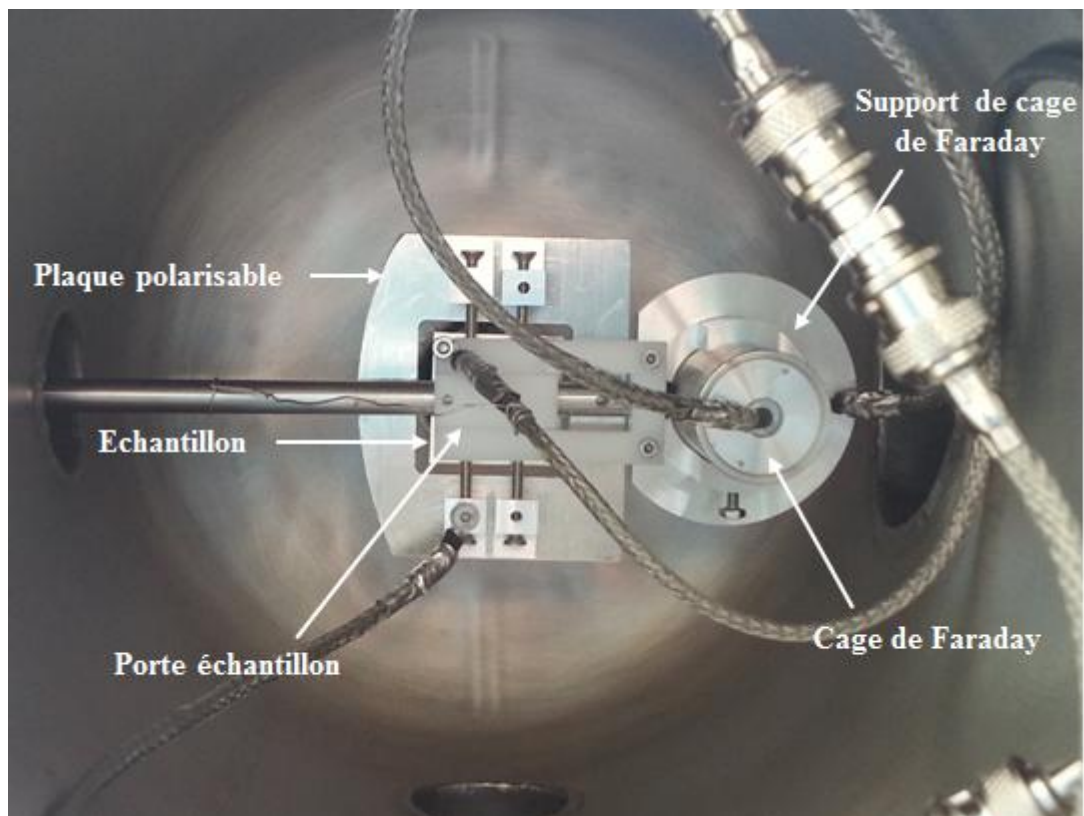


Figure 43. Dispositif de mesure de rétrodiffusion installé dans CELESTE, vue arrière.

Afin de déterminer expérimentalement l'efficacité du dispositif, l'échantillon d'argent exposé à l'air a été irradié par des électrons incidents de 1000eV et un courant incident de 100 nA alors que la plaque était à un potentiel nul. Puis, le potentiel de la plaque a été progressivement diminué jusqu'à -80V via un générateur de tension. Le courant échantillon a été enregistré lors du processus pour déterminer son évolution en fonction du potentiel de la plaque. Cette évolution est représentée sur la Figure 44. Le courant échantillon est positif lorsque la plaque est à un potentiel nul puisque le rendement d'émission est supérieur à 1 pour une énergie incidente de 1000eV sur l'argent (Figure 36). Lorsque le potentiel de la plaque diminue, la barrière de potentiel négatif s'établit au-dessus de l'échantillon, bloquant l'émission des électrons avec une énergie équivalente à l'énergie de la barrière. Lorsque le potentiel de la plaque et donc de la barrière diminue, des électrons de plus en plus énergétiques sont bloqués. Le courant échantillon diminue jusqu'à ce qu'il se stabilise pour des potentiels de plaque inférieurs à -60V. Lorsque ce plateau est atteint, la totalité des électrons secondaires ont été retenus et le courant échantillon mesuré est alors uniquement dû à l'émission d'électrons rétrodiffusés. Un parallèle peut être établi entre cette courbe de courant échantillon en fonction de la polarisation de la plaque et le spectre d'émission de l'argent exposé à l'air qui finalement retrace l'intégrale du spectre d'électrons secondaires avec une résolution moindre.

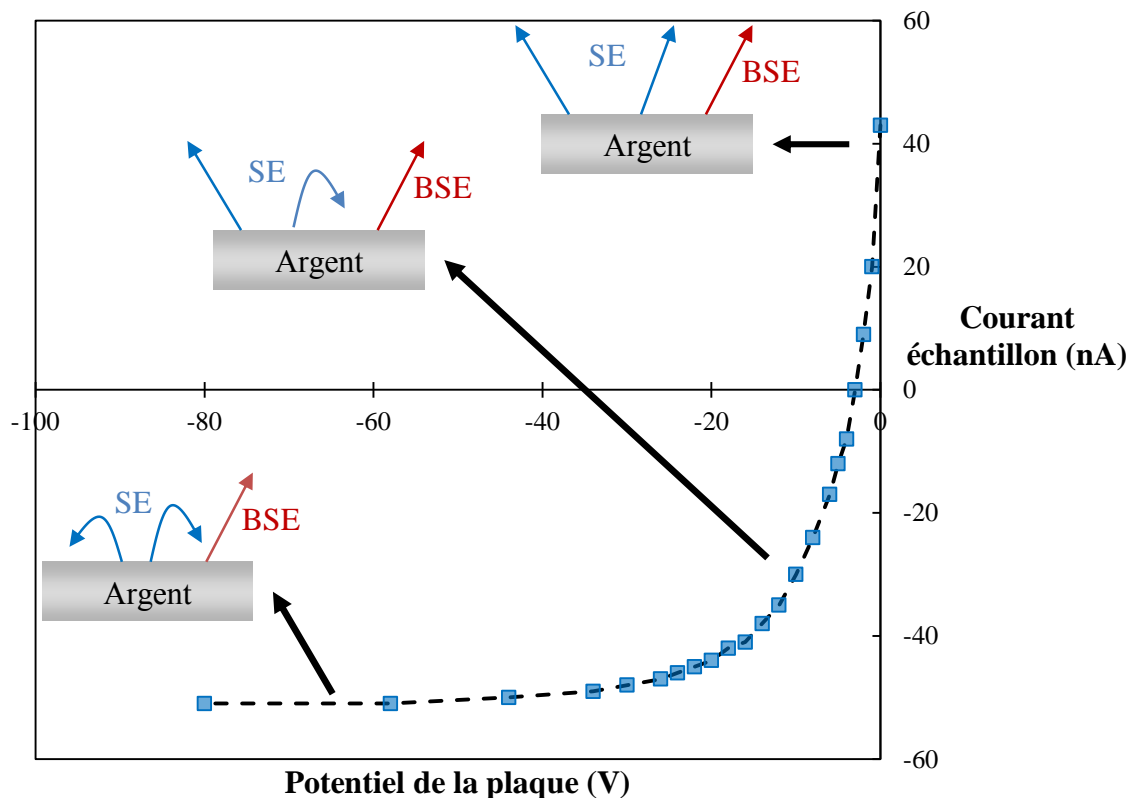


Figure 44. Évolution du courant échantillon en fonction du potentiel de la plaque pour des électrons incident d'une énergie de 1000 eV.

Cet essai a permis de valider expérimentalement que le dispositif permet bien de retenir les électrons secondaires dans le matériau. La phase suivante a donc consisté à effectuer des mesures de rendement de rétrodiffusion sur une gamme d'énergie et non plus à une seule énergie incidente.

II.2.5. Mesures de rendement de rétrodiffusion de l'argent exposé à l'air

Les mesures de rendement de rétrodiffusion ont été réalisées sous un vide de 10^{-7} mBar sur l'échantillon d'argent préalablement exposé à l'air. Plusieurs angles d'incidence ont été choisis ; 0° , 20° , 40° , 50° et 60° par rapport à l'incidence normale sur une gamme de 100 à 2000 eV. Les énergies incidentes ont été sélectionnées de façon à être identiques à celles utilisés pour effectuer les mesures de rendement total afin de calculer dans un second temps le rendement d'émission secondaire. La plaque a été polarisée à -80V. Les courbes de rendement de rétrodiffusion en fonction de l'angle d'incidence sont représentées sur la Figure 45. Les rendements de rétrodiffusion augmentent avec l'énergie incidente mais aussi avec l'angle d'incidence. Ils augmentent particulièrement entre 100 et 200 eV. A incidence normale et à 20° les valeurs des rendements sont très proches. L'influence de l'angle d'incidence s'accroît pour les angles d'incidence de 40° , 50° et 60° . Pour une énergie incidente de 1000 eV, le rendement à 20° augmente de 2% par rapport celui à incidence normale, de 14% à 40° , 24% à 50° et 66% à 60° .

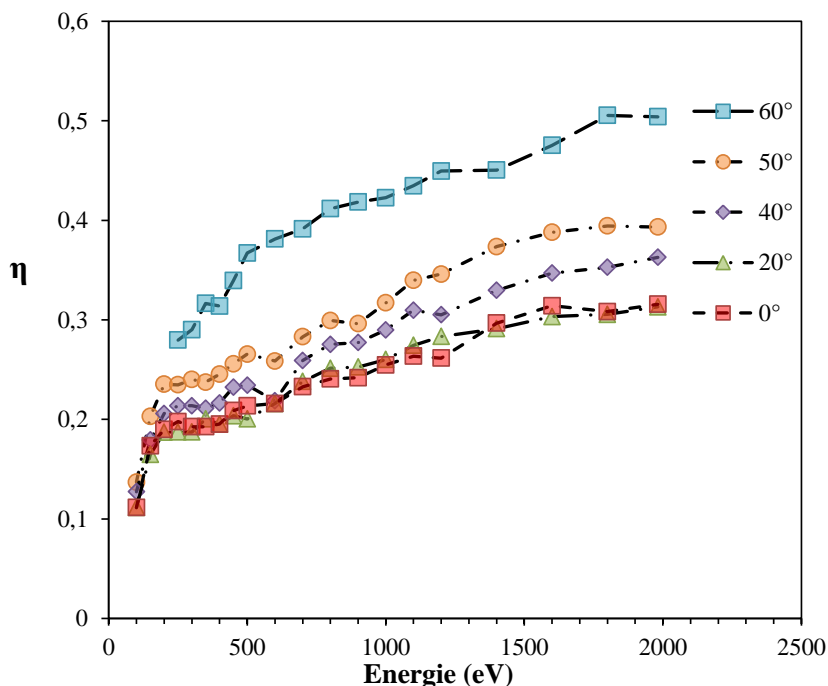


Figure 45. Rendement de rétrodiffusion de l'argent exposé à l'air en fonction de l'angle d'incidence.

Le rendement de rétrodiffusion à incidence normale a été comparé aux résultats obtenus par différents auteurs. Il est important de noter que ces auteurs ont utilisé une méthode d'analyseur à grilles retardatrices et donc différente de celle utilisée dans cette étude. Les valeurs de rendement de rétrodiffusion déterminées dans cette étude sont en bon accord avec celles obtenus par Böngeler [42] et Assa'd [9] pour des échantillons d'argent exposés à l'air. En revanche ils sont plus éloignés des mesures réalisés sur des échantillons d'argent pur, soit évaporé sous vide par Brönstein [2] ou nettoyé par décapage ionique par Assa'd [9]. Ces écarts peuvent s'expliquer par les différences de composition de surface entre argent pur et argent exposé à l'air mais aussi par de probables différences de topographie de surface entre les échantillons.

Sur la Figure 47 sont comparés les rendement de rétrodiffusion pour une énergie incidente de 1000 eV en fonction de l'angle d'incidence normalisé par rapport à la valeur à incidence normale mesurés expérimentalement avec des valeurs calculées par le logiciel CASINO [73] et la fonction simple $1/\cos(\theta)$ (parfois utilisée comme approximation pour intégrer l'effet de l'angle d'incidence sur les rendements). Le rendement de rétrodiffusion expérimental et celui calculé par CASINO évolue de façon similaire jusqu'à 50° . La fonction $1/\cos(\theta)$ surestime largement l'effet de l'angle d'incidence.

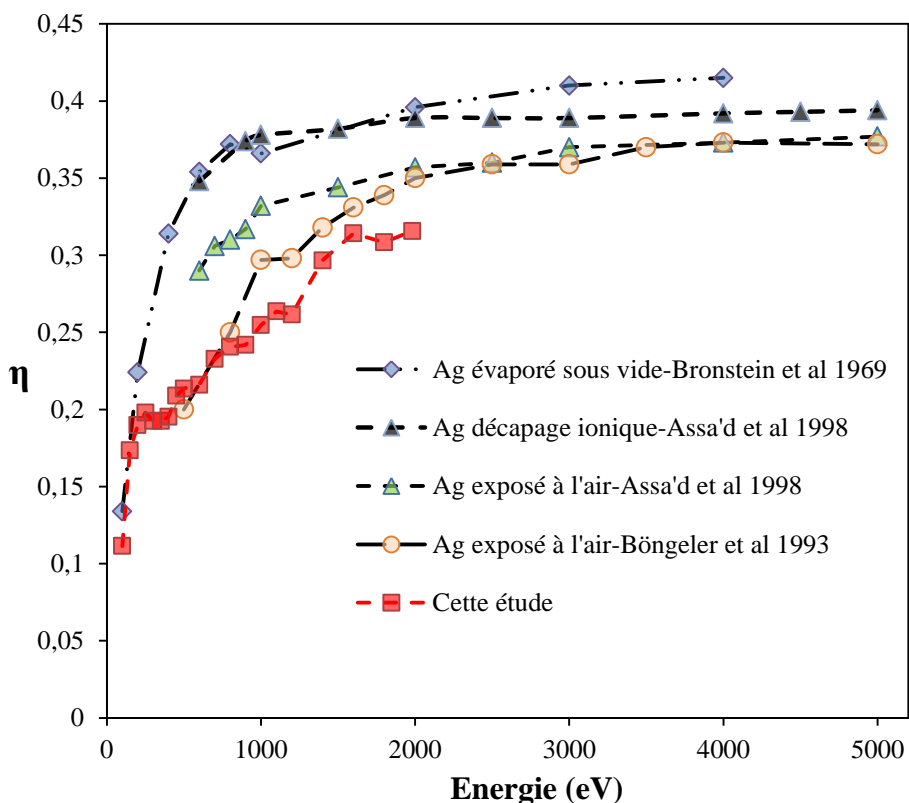


Figure 46. Comparaison du rendement de rétrodiffusion avec la littérature

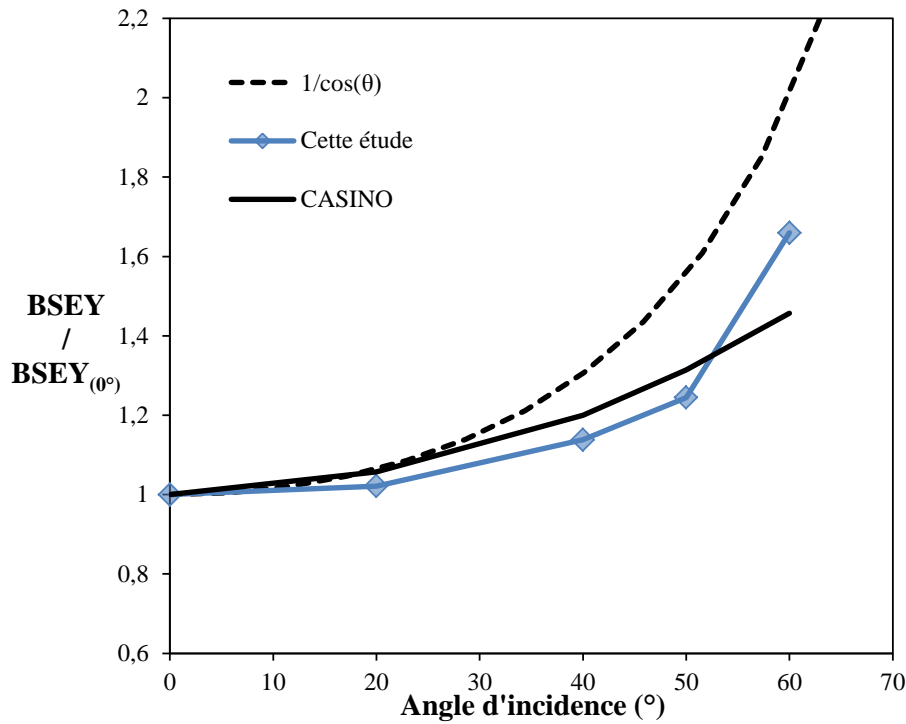


Figure 47. Comparaison du rendement de rétrodiffusion en fonction de l'angle d'incidence normalisé par rapport à la valeur à incidence normale avec des valeurs calculées par CASINO [73] et la fonction $1/\cos(\theta)$ pour une énergie de 1000 eV

II.2.6. Contribution des électrons secondaires et rétrodiffusés au rendement d'émission

En connaissant le rendement de rétrodiffusion et le rendement total pour chaque énergie souhaitée, il est alors possible de déduire la contribution des électrons secondaires au rendement d'émission. Le rendement de rétrodiffusion est soustrait au rendement total d'émission et donne le rendement d'émission secondaire. Ces trois rendements sont représentés sur la Figure 48. La contribution des électrons secondaires au rendement est très majoritaire bien qu'elle diminue avec l'énergie incidente. Incidemment, la contribution des électrons rétrodiffusés et moins importante mais celle-ci augmente avec l'énergie incidente. Le rendement de rétrodiffusion de l'argent se stabilise cependant aux alentours de 0,4 pour les énergies supérieures à 3 keV [42][8][80]. Pour une énergie de 300eV, qui correspond au rendement d'émission maximum, le rendement d'émission secondaire est de 2,1 alors que le rendement de rétrodiffusion est de 0,2. Cela correspond à une contribution de 91% des électrons secondaires et 9% des électrons rétrodiffusés au rendement d'émission. En revanche, pour une énergie de 2000eV, les électrons secondaires participent pour 77% et les électrons rétrodiffusés pour 23% au rendement d'émission. Le rendement d'émission est donc en majorité gouverné par le rendement d'émission secondaire.

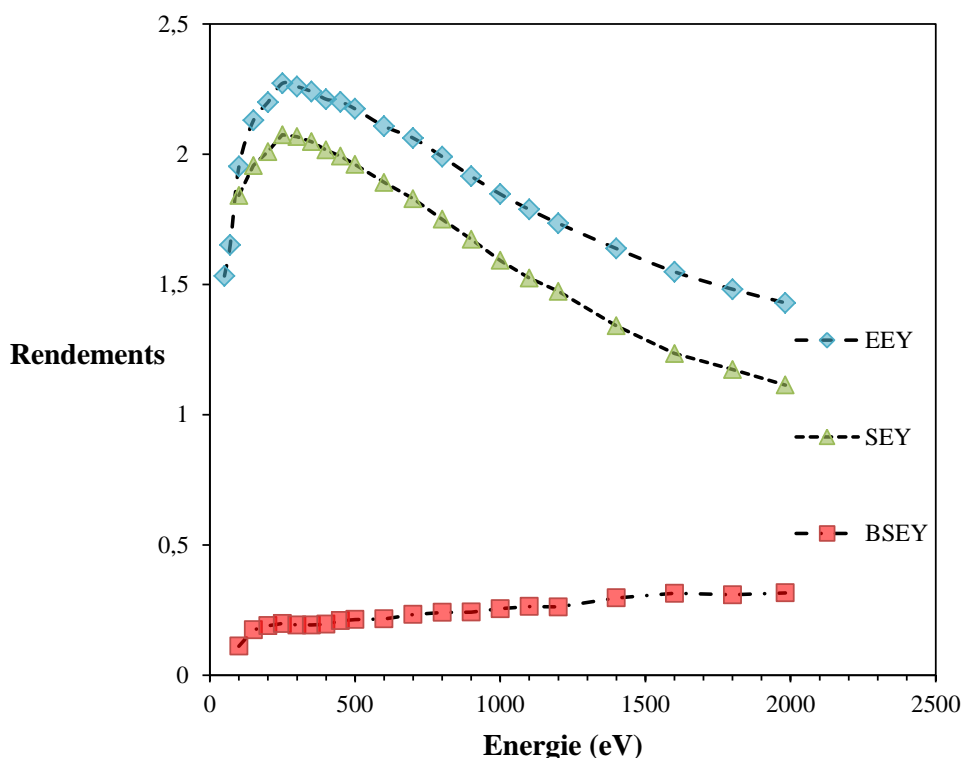


Figure 48. Rendement d'émission total, d'émission secondaire et de rétrodiffusion pour l'argent exposé à l'air

II.2.7. Limitations du dispositif

La limitation principale imposée par le dispositif porte sur la gamme d'énergies de travail. Les mesures de rendement de rétrodiffusion à très faible énergie incidente sont difficiles voire incorrectes.

La première cause de limitation du dispositif est liée à la frontière conventionnelle entre électrons secondaires et rétrodiffusés qui n'est pas spécifique à la méthode de mesure développée lors de la thèse mais à tous les autres principes de mesure du rendement de rétrodiffusion. En effet, pour effectuer ces mesures, aucun électron ayant une énergie inférieure soit à l'énergie de barrière dans le cas présent soit à la polarisation de l'échantillon dans la littérature, n'est émis. Hors, parmi ces électrons, une immense majorité est constituée d'électrons secondaires, dont l'objectif est bien sûr d'empêcher l'émission, mais des électrons rétrodiffusés de faible énergie sont aussi présents. Pour des énergies incidentes importantes (>1000eV) cette limite conventionnelle fixée par la communauté à 50eV est une approximation acceptable puisque tous les électrons secondaires sont bloqués et le nombre d'électrons rétrodiffusés ayant une énergie inférieure à 50eV est très faible devant celui du nombre total des électrons rétrodiffusés. En revanche plus l'énergie incidente est faible

(<100eV), plus la contribution d'électrons rétrodiffusés ayant une énergie inférieure à 50eV au nombre total d'électrons rétrodiffusés augmente, et donc plus l'approximation est grossière.

Dans le cas de mesures de rendement pour des énergies incidentes inférieures à 50eV, il serait possible en théorie d'ajuster le potentiel de la barrière à une valeur souhaitée afin d'être plus précis dans la sélection, mais il est en fait impossible d'établir clairement une séparation entre pic d'électrons secondaires et rétrodiffusés comme l'illustre la distribution énergétique des électrons émis pour un argent pur représentée sur la Figure 49 pour une énergie incidente de 50eV. Quelle énergie considérer comme limite conventionnelle entre électrons secondaires et rétrodiffusés sachant que cette limite sera toujours un compromis entre le blocage d'un maximum d'électrons secondaires et d'un minimum d'électrons rétrodiffusés ? Le spectre calculé par Roupie présenté sur la Figure 9 de la partie I.2.3 illustre très bien le chevauchement de la contribution des électrons secondaires et rétrodiffusés à faible énergie incidente.

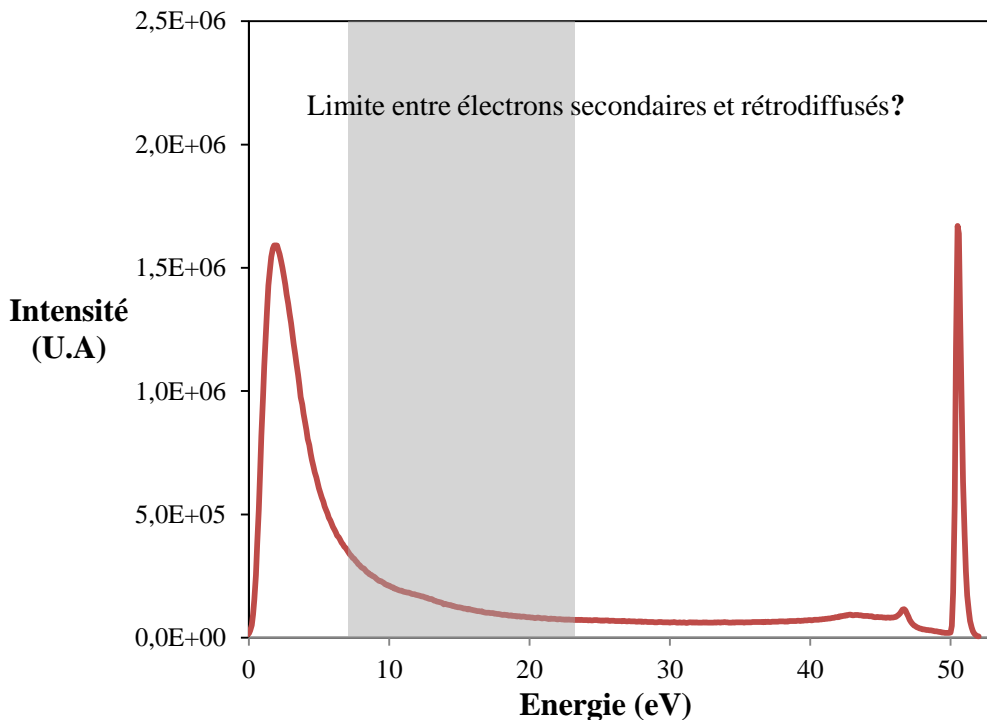


Figure 49. Distribution énergétique des électrons émis pour un échantillon d'argent pur et une énergie incidente de 50eV.

La seconde cause de la limitation du dispositif pour les mesures à basse énergie est liée à son principe. En effet lorsque l'énergie incidente est diminuée vers des valeurs proches du potentiel de la barrière, des phénomènes de déviation du faisceau incident se produisent. Cela est accentué par l'augmentation de l'angle d'incidence comme cela est visible sur la Figure 50. Les troubles observés sont nombreux, le faisceau incident peut par exemple franchir la barrière mais ne pas irradier uniquement l'échantillon ou bien être totalement dévié

vers les parois de l'enceinte. Pour contrer ces phénomènes il est nécessaire d'augmenter l'énergie du faisceau incident et particulièrement dans le cas de mesures de rendement de rétrodiffusion en fonction de l'angle d'incidence. Cela implique que pour les mesures à des angles d'incidence élevés, l'énergie minimum à laquelle le rendement de rétrodiffusion peut être mesuré sera plus importante qu'à incidence normale.

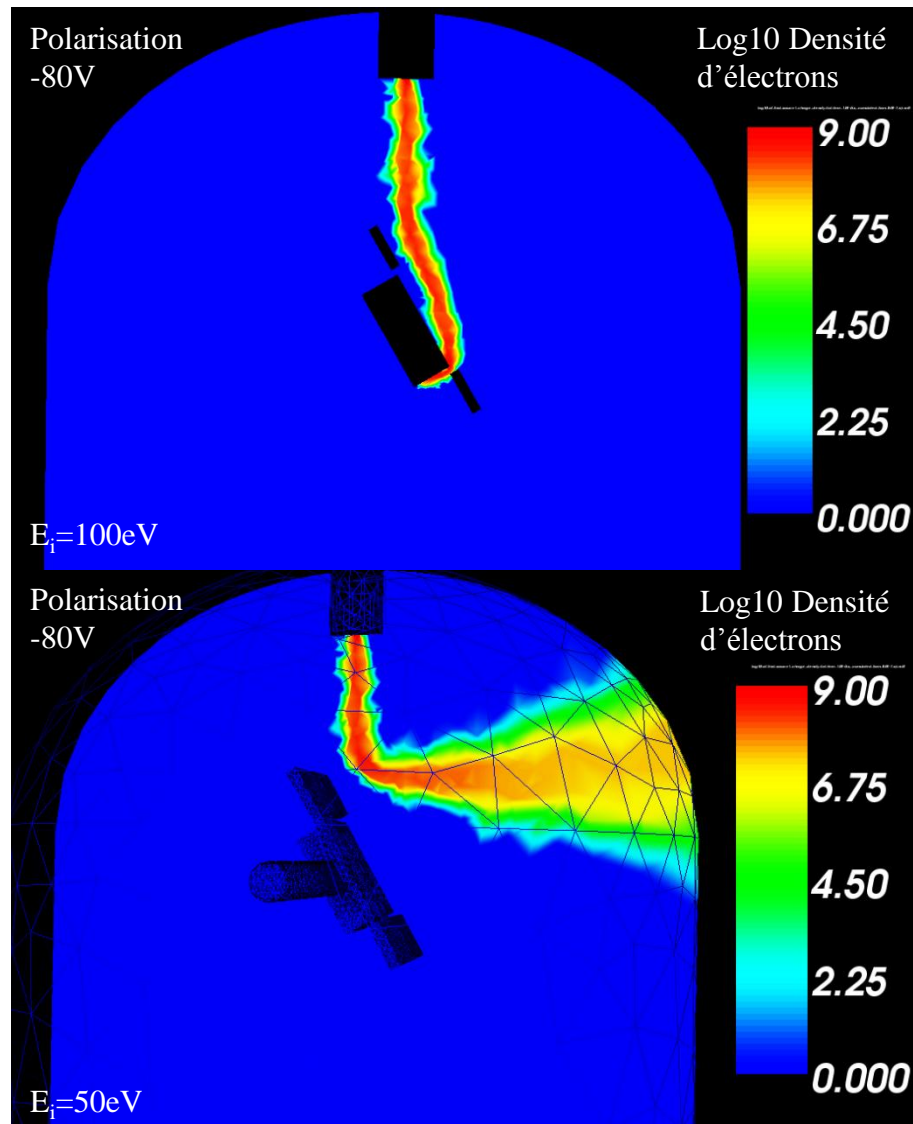


Figure 50. Phénomènes de déviation du faisceau incident pour des énergies incidentes de 100 et 50eV à cause de la polarisation de la plaque et de l'angle d'incidence.

D'après les simulations numériques, la valeur de la barrière la plus négative est de -29V. Cela signifie que les électrons ayant une énergie légèrement plus faible et étant sur une trajectoire normale à cette isopotentielle sont repoussés. Cependant des électrons plus énergétiques peuvent être arrêtés s'ils arrivent au niveau de l'isopotentielle avec un angle non normal à celle-ci. Il est donc impossible de définir une énergie de coupure unique.

II.2.8.Synthèse

Le dispositif développé permet donc de réaliser des mesures de rendement de rétrodiffusion sur une large gamme d'énergie à partir d'une énergie incidente de quelques dizaines d'eV et sans limite supérieure. Il est simple à mettre en œuvre et implantable aisément dans n'importe quel moyen expérimental. Cependant son utilisation pour des mesures à très basse énergie n'est pas recommandée pour des raisons techniques et fondamentales.

Des optimisations du dispositif sont possibles afin de contrôler au mieux le potentiel de la barrière en faisant varier son épaisseur ou en combinant polarisation positive de l'échantillon et polarisation négative de la plaque.

II.3. Développement d'un protocole expérimental permettant l'étude de l'évolution des propriétés de l'EE d'un matériau technique vers un matériau pur par décapages ioniques successifs.

Le moyen expérimental CELESTE, désormais capable d'étudier la quantité d'électrons émis ainsi que de séparer la contribution des électrons secondaires et rétrodiffusés, a été modifié pour accueillir un analyseur à électrons afin de mesurer la distribution énergétique des électrons émis. Le moyen expérimental devait permettre d'étudier l'influence de la contamination naturelle sur les propriétés d'émission d'échantillons d'argent et d'aluminium exposés à l'air. L'argent a été sélectionné pour son utilisation en tant que matériau de revêtement dans les guides d'ondes. L'aluminium quant à lui, est un matériau bien documenté, utilisé dans le modèle Monte Carlo OSMOSEE [19][20], aidant à la compréhension de la physique de l'émission électronique par comparaison des résultats théoriques et expérimentaux. Un protocole expérimental mettant en œuvre différentes techniques de caractérisation a été développé dans CELESTE. Les différents instruments nécessaires ont été installés et ont subi une calibration. Les nombreux paramètres expérimentaux régissant le protocole ont été définis et fixés pour toute sa durée.

II.3.1.Principe du protocole

Les échantillons sont un échantillon d'argent (fourni par Goodfellow, de référence Ag000470/31) de haute pureté 99,99+% laminé de 0,5mm d'épaisseur et un échantillon d'aluminium Goodfellow Al000611/3, pureté 99%, laminé de 0,2mm d'épaisseur. Le principe

du protocole consiste à caractériser les différentes propriétés d'émission de l'argent et de l'aluminium en fonction de leur composition de surface. Les échantillons d'argent et d'aluminium ont été naturellement exposés à l'air lors de leur stockage sont soumis à une série de caractérisations telles que des mesures de rendement d'émission électronique, de l'analyse chimique de composition de surface via la spectroscopie d'électrons Auger, des mesures de spectres d'émission, des mesures de spectres de pertes d'énergie et de la spectroscopie UV. Ensuite, ils subissent une courte étape de 'nettoyage' par décapage ionique à l'argon (1 keV, incidence normale). Les différentes caractérisations sont de nouveau effectuées juste après l'étape d'érosion. Ce cycle est répété jusqu'à ce que la contamination déposée sur les échantillons soit éliminée et que les échantillons soient considérés comme purs. Les courtes étapes d'érosion suivies de caractérisations ont permis d'étudier l'évolution des propriétés d'émission électronique des deux échantillons en fonction de l'évolution progressive de la composition des surfaces. La méthodologie adoptée ici contraste avec les travaux antérieurs de Contini [81] et Paparazzo [6] où le décapage ionique était beaucoup moins progressif. La disposition des différents instruments dans CELESTE pendant le protocole est représenté sur la Figure 51. Au total 14 étapes d'érosion ont été réalisées avec des durées d'irradiation croissantes. Après l'élimination des contaminants de la surface des échantillons, ceux-ci ont été replacés sous air à deux reprises afin d'observer l'évolution de leurs propriétés d'émission pendant le retour à l'état « d'exposition à l'air ». L'évolution de la topographie de surface des deux échantillons a été évaluée par microscopie électronique à balayage et quantifiée par interférométrie afin d'évaluer les modifications de surface engendrées par le bombardement ionique.

Les différentes caractérisations réalisées après chaque étape d'érosion et après les remises sous air ont été effectuées dans un ordre spécifique décrit dans la partie II.3.2

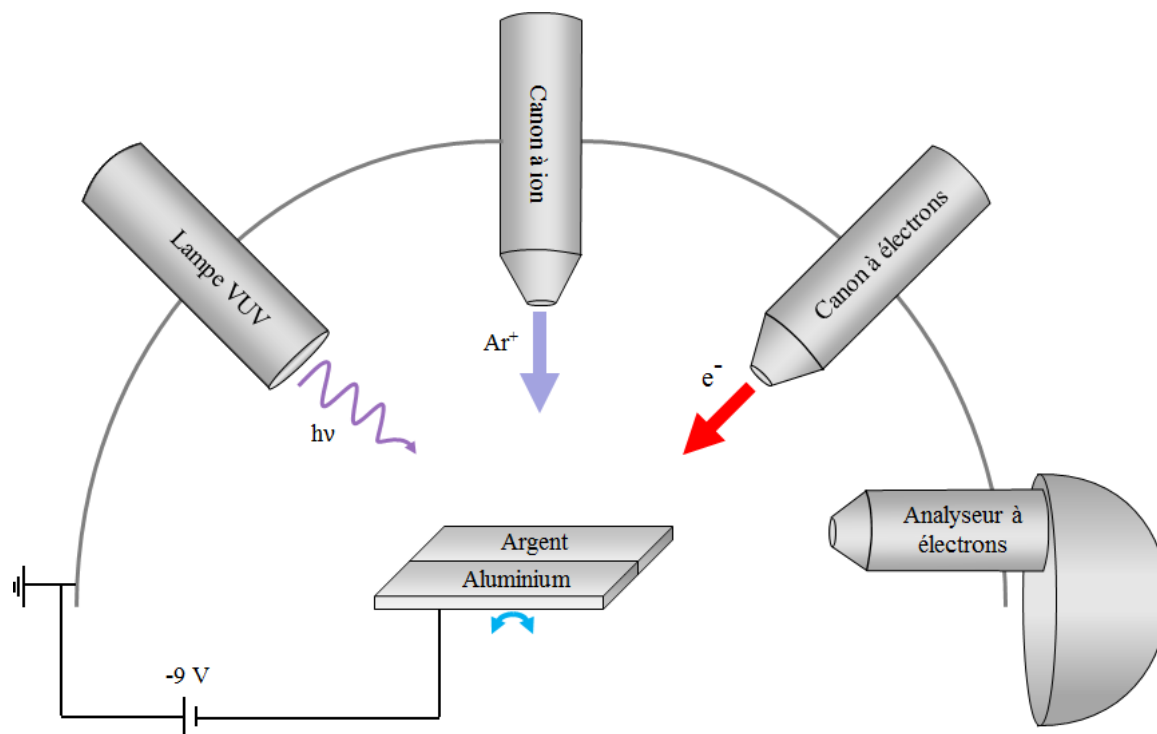


Figure 51. Schéma de la configuration des instruments durant le protocole expérimental permettant l'étude des propriétés d'émission d'un matériau exposé à l'air vers un matériau pur.

II.3.2. Description des caractérisations effectuées pendant le protocole

Les différentes techniques de caractérisation utilisées, les conditions ainsi que l'ordre dans lequel elles ont été réalisées, sont décrits ci-dessous. La priorité a été donnée aux mesures de rendement et à la détermination de la composition de surface.

1. **Mesures de rendement à deux énergies incidentes ; 300 eV et 1200 eV.** Pour des raisons de temps il n'a pas été possible d'effectuer après chaque étape d'érosion une mesure de rendement complète de 10 à 2000 eV en fonction de l'angle d'incidence comme cela a été réalisé pour les échantillons exposés à l'air. Cela représenterait 10 courbes de rendement d'une vingtaine de points chacune et aurait demandé plusieurs heures à chaque étape. Avec l'acquisition de ces données, l'évolution de la composition aurait été moins suivie. Afin de suivre les évolutions des rendements d'émissions de façon rapide, les mesures de rendements ont été réalisées seulement à deux énergies incidentes. Ces deux énergies choisies sont 300 eV, soit proche de l'énergie du rendement maximum des deux échantillons en incidence normale à l'état initial et 1200 eV. Des mesures de rendement complet en fonction de l'angle d'incidence ont tout de même été réalisées après la première érosion, la 7ème ainsi qu'à l'état final (14ème érosion).

Lors des mesures de rendement, les échantillons étaient polarisés négativement à -9,2V via une pile afin d'éviter le retour sur l'échantillon d'électrons émis de très faible énergie. Cela signifie que l'énergie des électrons à la sortie du canon a été volontairement augmentée de 9,2V afin de compenser la polarisation de l'échantillon. Pour effectuer une mesure de rendement sous 300eV les électrons possédaient une énergie de 309,2 eV à la sortie du canon. Cette compensation a été appliquée lors de toutes les mesures impliquant d'irradier l'échantillon polarisé négativement.

Les mesures ont été réalisées le plus tôt possible après l'érosion, les limites étant le temps nécessaire à l'enceinte de redescendre à une pression de 10^{-9} mBar auquel s'ajoute le temps de chauffe du canon. Ce temps mort est typiquement de l'ordre de 45min. En effet, pendant les étapes d'érosion, la pression dans l'enceinte est contrôlée par l'injection du gaz ionisé pour créer le plasma. Cette pression se situe aux alentours de 2.10^{-4} mBar.

2. Mesure de composition chimique de la surface par spectroscopie d'électrons Auger. Différents spectres ont été acquis afin de suivre l'évolution de la concentration des principaux composants chimiques présents à la surface des échantillons, que ce soit les espèces chimiques du contaminant ou les matériaux étudiés. Dans le cas de l'échantillon d'argent, les mesures de l'intensité des pics Auger caractéristiques du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'argon et bien sûr de l'argent ont été réalisées après chaque étape d'érosion. Dans le cas de l'aluminium, les mesures des pics Auger du carbone, de l'oxygène, et de l'aluminium et de l'argon ont été réalisées.

Lors de la mesure des spectres, les échantillons ont été polarisés négativement à -9,2V via un pile. Cette polarisation est utilisée dans la communauté de la microanalyse afin de s'affranchir du bruit instrumental lié à capture d'électrons parasites de très faible énergie ($<2\text{eV}$) qui viennent s'ajouter aux électrons lors de l'acquisition des spectres aux très faibles énergies. Le spectre se retrouve donc simplement décalé de la valeur de la polarisation vers les hautes énergies. Cette polarisation n'était pas nécessaire lors de la réalisation des spectres Auger puisque les pics observés se situent dans une gamme d'énergie bien plus élevée. Cependant les échantillons étant polarisés ainsi lors d'autres caractérisations, cela a permis de limiter le nombre de manipulations et les risques d'erreurs. Les spectres Auger présentés sont des valeurs brutes et contiennent donc ce décalage de 9,2V vers les hautes énergies. Les spectres ont été acquis avec un angle de 57° entre la normale à la surface de l'échantillon et le canon à électrons et par conséquent avec un angle de 12° avec l'analyseur à électron (puisque'il existe un angle de 45° entre le canon à électrons et l'analyseur). Une énergie

incidente de 1980 eV a été utilisée lors de l'acquisition des spectres et une irradiation continue.

3. **Mesures du premier point de cross over.** Le premier point de *cross-over* est généralement déterminé lors de la mesure du rendement d'émission (gamme d'énergie de 10 à 2000 eV), mais puisque les mesures de rendement d'émission complet n'ont pas été réalisées après chaque érosion, l'évolution du premier point de cross over a été mesurée indépendamment. Malheureusement les valeurs pour les étapes 2, 3, 4, 5, 6 et 7 n'ont pas été relevées.

4. **Mesure de la distribution énergétique des électrons secondaires et rétrodiffusés émis par spectroscopie d'émission.** Des spectres d'émission ont été acquis pour plusieurs énergies d'incidence. Ils permettent d'observer l'évolution du pic des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés inélastiques et élastiques. L'objectif était d'observer de possibles modifications soit de forme de pic, de maximum ou d'énergie du maximum des pics en fonction de l'état de surface des échantillons. Les énergies d'incidence choisies au niveau de la surface étaient 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 100, 130, 500, 1000 et 1980 eV. Comme précisé précédemment dans la partie concernant les spectres Auger, les échantillons étaient aussi polarisés à -9,2V. Les spectres ont été acquis avec un angle d'incidence de 22,5° et symétriquement un angle de 22,5° entre la normale de la surface de l'échantillon et l'analyseur à électrons.

5. **Acquisition de spectres de pertes d'énergie.** Ces spectres permettent d'étudier les interactions électron-électron élémentaires en se focalisant sur les pertes d'énergie caractéristiques d'électrons rétrodiffusés inélastiques. Cela a donc permis d'identifier dans quelle mesure la contamination influence ces interactions. Les électrons rétrodiffusés peuvent théoriquement provenir d'une profondeur plus importante que celle des électrons secondaires en fonction de l'énergie des électrons incidents. L'influence de la contamination est donc supposée être moins importante que pour l'émission d'électrons secondaires. Les échantillons ont été reliés à la terre lors de la réalisation des spectres EELS. Tout comme lors de l'acquisition des spectres d'électrons Auger, l'échantillon a été incliné avec un angle de 57° par rapport au canon à électrons. Cela a induit un angle de 12° entre l'échantillon et l'analyseur à électrons.

Deux autres types de caractérisations étaient prévues mais n'ont finalement pas été réalisés ou exploitées pour des raisons diverses:

6. **Mesure de l'évolution de travail de sortie par spectroscopie UV.** La mesure a consisté à irradier le matériau avec une lampe VUV et à détecter via l'analyseur à électrons l'énergie des électrons émis. L'objectif a été d'identifier des variations de travail de sortie en mesurant l'énergie des électrons émis avec la plus faible énergie. Les mesures ont été effectuées mais uniquement pour certaines étapes du protocole mais les spectres n'ont pas été traités.

7. **Mesure de rendement de rétrodiffusion.** L'objectif aurait été d'observer les évolutions du rendement de rétrodiffusion au cours des différentes étapes du protocole. Ces mesures n'ont pas été réalisées pour des raisons techniques. En effet, la grande proximité de l'analyseur à électrons avec les échantillons nécessaire à l'obtention de spectre intense, n'a pas permis l'installation du dispositif de mesure de rétrodiffusion développé au cours de la thèse. La plaque métallique aurait alors été bloquée par l'extrémité de l'analyseur.

II.3.3. Installation des équipements utilisés pour le protocole et passage sous ultravide

Dans le cadre du protocole mis en place visant à étudier l'influence de la contamination sur les propriétés d'émission électronique de métaux, le moyen expérimental CELESTE devait permettre de limiter les phénomènes de contamination de surface une fois les matériaux placés sous vide. Pour cela, le passage d'un environnement en vide poussé à l'ultravide a été obligatoire afin de réduire au maximum les cinétiques de contamination sous vide. Cela a engendré des changements d'instruments de mesure de vide et du système de pompage.

L'enceinte a également subi des modifications de structure afin d'accueillir les différents instruments nécessaires au protocole expérimental. Une bride (diamètre 100mm) CF-100 a été créée pour accueillir l'analyseur à électrons sur le flanc de l'enceinte. Trois brides CF- 40 ont été placées sur le dôme de l'enceinte afin d'autoriser une plus grande liberté pour le positionnement des instruments d'irradiation orientés vers l'échantillon. Les joints élastomères plats ont été remplacés par des joints en cuivre. Une jauge à vide à cathode chaude (ou de type Bayard-Alpert) capable de mesurer des pressions minimales de 10^{-10} mBar a remplacé la jauge à cathode froide précédemment utilisée. Le groupe de pompage a aussi été

remplacé par une pompe primaire sèche Drytel (combinaison pompe membrane et pompe turbomoléculaire petit diamètre, pression limite 10^{-5} mBar) et une pompe turbomoléculaire Leybold SL300 (Pression limite $<10^{-10}$ mBar).

Un nouveau porte échantillon a été conçu afin de pouvoir placer deux échantillons et non un seul. Les deux échantillons sont disposés sur une plaque métallique afin d'assurer le contact électrique. Ils ne sont par conséquent pas indépendants électriquement l'un de l'autre.

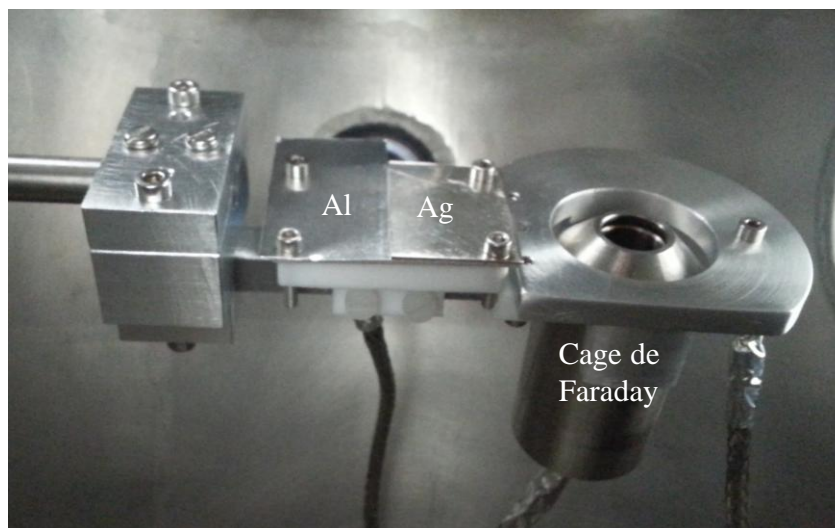


Figure 52. Photo du porte échantillon et du montage utilisé durant le protocole.

Afin d'effectuer les décapages ioniques, une source à ions a été installée ainsi que son système de refroidissement liquide. L'alimentation en gaz est régulée par une vanne micro-fuite.

Afin d'atteindre une pression inférieure à 10^{-8} mBar, l'étuvage aux alentours des 200°C du moyen expérimental et de l'analyseur est nécessaire. Le dégazage est accéléré, et des contaminants déposés sur les parois sont ainsi évacués. Pour cela, CELESTE et l'analyseur à électrons ont été entourés de bandes chauffantes puis recouverts d'un film d'aluminium. Le film permet de limiter le refroidissement par rayonnement et diffusion et donc d'étuver l'enceinte à une température plus élevée. CELESTE et l'ensemble des instruments installés sont visibles sur la photographie de la Figure 53. Les échantillons ont été introduits dans l'enceinte et l'étuvage du moyen a été réalisé. Les parois de l'enceinte ont été étuvées à environ 200°C. Cependant, le porte-échantillon n'étant pas équipé d'un système de chauffage, la température des échantillons n'a atteint qu'environ 100°C. Cela signifie qu'un phénomène de paroi froide pourrait se produire avec une surface des échantillons plus faibles que celle de parois de l'enceinte. Il pourrait conduire à la redéposition à la surface des échantillons, d'espèces dégazées des parois de l'enceinte. Afin d'en évaluer les effets, de mesures de rendement d'émission à incidence normale ont été réalisées sur les deux échantillons avant et

après étuvage (non représentées). Aucune différence significative du rendement d'émission avant et après étuvage n'a été mesurée, ceci est sûrement lié à la présence d'une importante couche de contaminant avant étuvage qui n'est fondamentalement pas modifiée par l'étuvage.

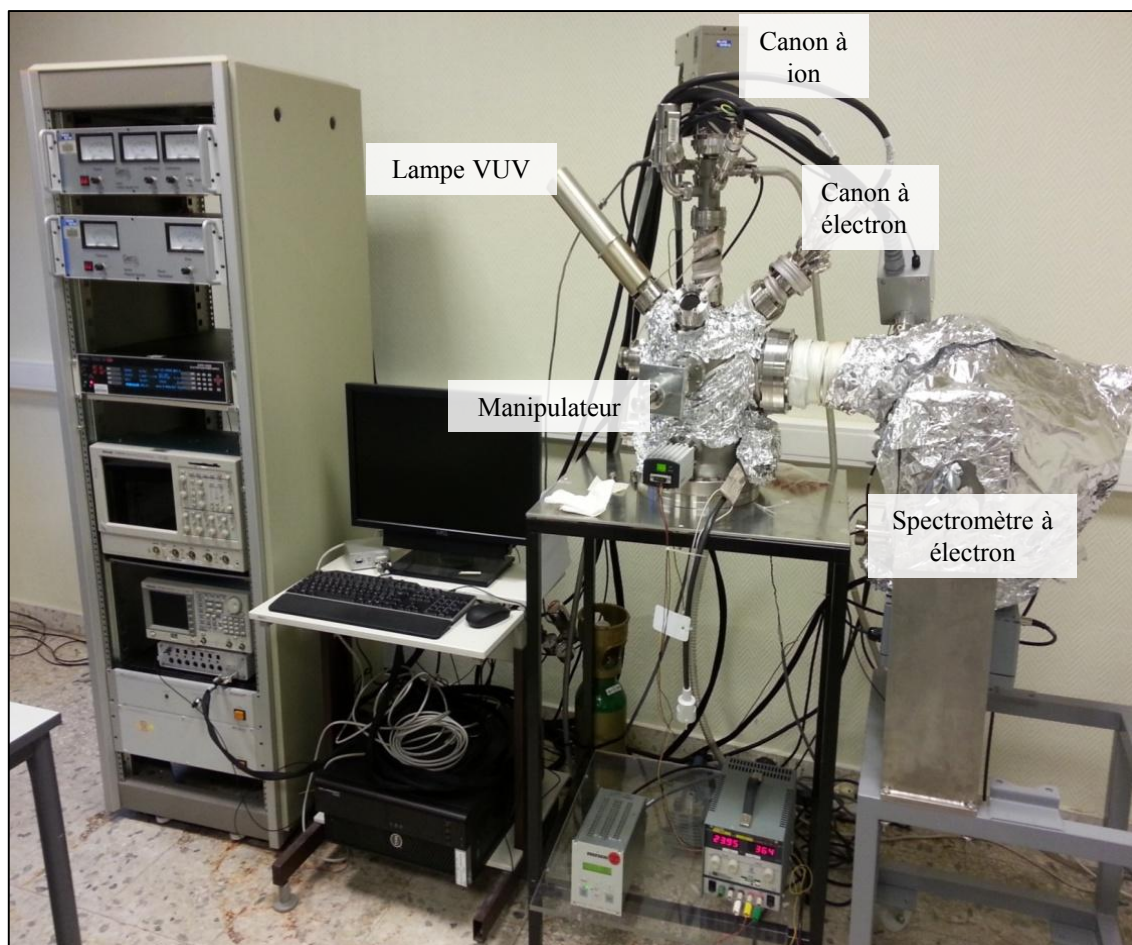


Figure 53. Moyen expérimental CELESTE lors du protocole expérimental

II.3.4. Calibration des équipements utilisés pour le protocole

II.3.4.1. Détermination de la distribution énergétique du canon à électrons et réglage de l'analyseur à électrons.

La fonction appareil du canon à électrons a été déterminée afin de discriminer d'éventuels artefacts instrumentaux, des comportements physiques observés lors des différentes caractérisations. Le canon a été placé face à l'analyseur à électrons comme représenté sur la Figure 54 pour déterminer sa distribution énergétique aux différentes énergies incidentes utilisées lors des caractérisations. Le faisceau a été calibré une nouvelle fois pour chaque énergie (décalage X, Y et Focus) afin de n'irradier que l'entrée de l'analyseur.

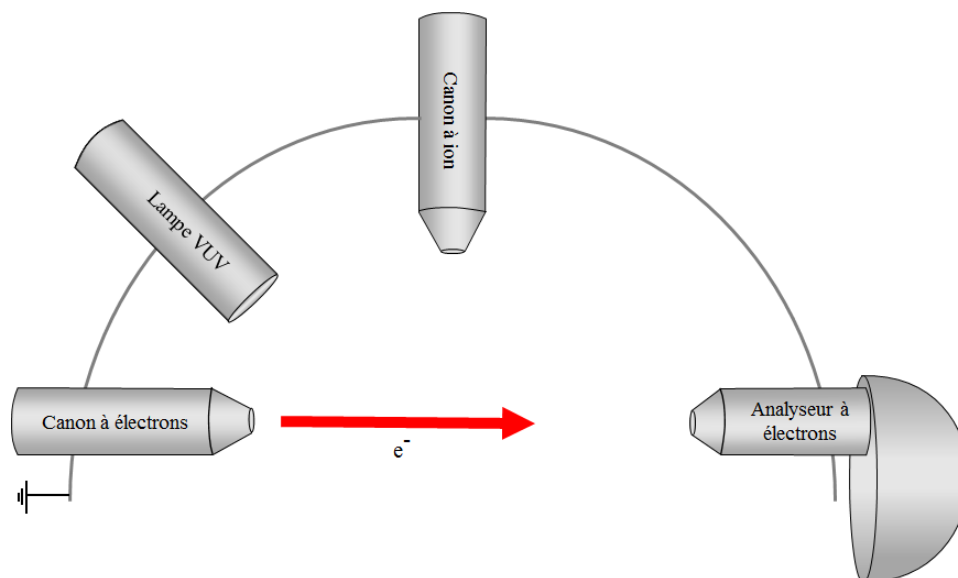


Figure 54. Configuration des instruments pour la mesure de la distribution énergétique du canon à électrons.

Le canon à électrons possède une dispersion énergétique de 0,4 eV d'après ses spécifications, liée à l'échauffement thermique du filament. La caractérisation du faisceau a permis par la même occasion de déterminer les réglages optimaux de l'analyseur. L'analyseur est composé de trois parties principales : une série de lentilles électrostatiques, un hémisphère constitué de deux parois hémisphériques polarisées et un *channeltron* qui permet de compter les électrons collectés ainsi que d'augmenter le gain du signal. Les électrons d'énergie comprise entre 1 à 2000eV peuvent être détectés. Lors de l'acquisition d'un spectre, l'analyseur effectue un balayage au cours duquel seuls les électrons possédant une énergie spécifique franchissent la succession de lentilles, l'hémisphère, et sont finalement comptabilisés par le channeltron. Le spectre est alors reconstruit en affectant le nombre d'électrons détecté pour chacun des pas en énergie.

L'acquisition de spectres se fait au préalable par l'ajustement de nombreux réglages soit directement sur le spectromètre ou bien via le logiciel d'utilisation. Le spectromètre peut fonctionner selon deux modes, le mode CAE pour *Constant Analyser Energy* et le mode CRR pour *Constant Retard Ratio*. Dans le cas du mode CAE les électrons collectés sont ralentis ou accélérés par la succession de lentilles électrostatiques jusqu'à une énergie de passage constante. Ce mode présente l'avantage de garder une résolution constante sur toute la gamme d'énergie (1-2000eV). Ce mode a été majoritairement utilisé lors de différentes caractérisations effectuées. Dans le cas du mode CRR, les électrons sont ralentis de façon à ce que le ratio entre leur énergie cinétique et l'énergie de passage soit constante. Ce mode est utilisé lorsque les spectres à réaliser sont dans une gamme d'énergie faible (1-150eV). Il permet de limiter l'influence du spectromètre avec une attraction d'électrons par les lentilles

électrostatiques bien plus faible que dans le mode CAE. La distribution énergétique du canon pour une énergie incidente de 1990eV est représentée sur la Figure 55. Le pic mesuré avec le mode CAE présente une largeur à mi-hauteur d'environ 0,6eV très proche de la valeur théorique de 0,4eV. En revanche, le pic mesuré via le mode CRR présente une largeur à mi-hauteur d'environ 4eV. Les mesures ont permis de confirmer l'utilisation du mode CRR lors de la réalisation de spectres sur une gamme d'énergie de 1 à 100eV et du mode CAE pour une gamme d'énergie supérieure à 100 eV. Un pic artefact est présent avec une énergie plus faible de 2 eV que le pic principal dans le mode CAE. Il est visible sur la Figure 55 et il est environ 550 fois moins intense que le pic principal. Il sera à prendre en compte s'il est reproduit sur des spectres et notamment des spectres de pertes d'énergie.

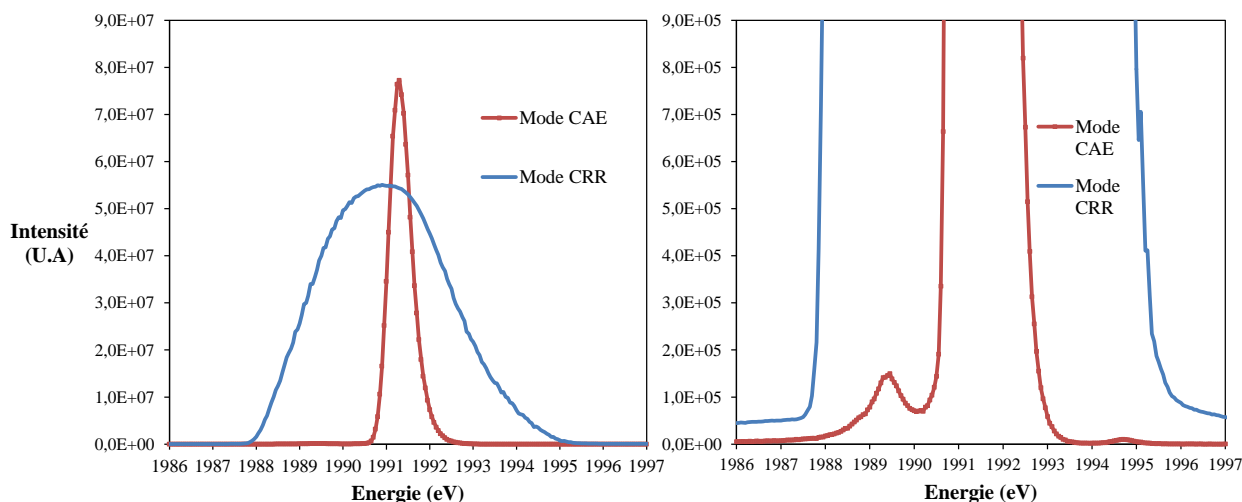


Figure 55. Distribution énergétique du canon à une énergie incidente de 1990 eV en fonction du mode CAE ou CRR.

D'autres paramètres de réglage de l'analyseur ont été étudiés et fixés pour la durée du protocole expérimental. Il s'agit de l'énergie de passage, la résolution souhaitée, le temps d'acquisition pour chaque pas etc. Un compromis a été trouvé entre résolution, intensité du signal et temps de mesure. La résolution a été fixée à 0,1eV et un temps d'acquisition à chaque pas de 0,3sec.

II.3.4.2. Détermination de la vitesse d'érosion du canon à ions

La vitesse d'érosion et donc la profondeur érodée de chacun des deux échantillons après chaque étape d'érosion a été estimée. Pour ce faire, la méthode la plus courante utilisée dans la littérature est de mesurer le nombre d'ions incidents, puis d'en extraire un nombre d'atomes éjectés en appliquant un taux d'érosion correspondant au nombre d'atomes éjectés du matériau pour un ion incident, pour finalement en déduire une épaisseur érodée.

II.3.4.2.1 Mesure du courant ionique

Le nombre d'ions incidents est déterminé par la mesure du courant ionique émis par la source. La source ionique utilisée fonctionne selon le principe suivant. Un gaz injecté via une vanne micro-fuite (de l'Argon dans le cas présent), est ionisé par une source micro-onde appelée '*magnetron*' (2,45Ghz) pour générer un plasma (de couleur violette dans le cas de l'Argon). Ces ions sont ensuite extraits via une anode polarisée positivement permettant de déterminer leur énergie de sortie. Le flux peut être régulé en appliquant une tension négative à ce qui est appelé la grille d'extraction. La source ionique a été caractérisée afin d'évaluer au mieux les différents paramètres à adopter pour le protocole d'érosion. Les paramètres régissant la source à ions sont peu nombreux. Ils ont été choisis et fixés pour toutes les étapes de décapage du protocole. La pression dans la chambre d'analyse fixée à $2 \cdot 10^{-4}$ mBar lors de l'injection de l'argon permet de garantir un plasma stable. Lorsque la pression est plus faible, le plasma ne peut être initié. En revanche dépasser une pression de 10^{-3} mBar conduit au déclenchement de décharges voire d'arcs électriques. Le flux du faisceau ionique peut être ajusté en restant dans cette gamme de pression. Un courant de magnetron de 20mA permet d'établir un plasma stable dans la gamme de pression précisée ci-dessus. L'énergie des ions a été fixée à 1000eV, qui est une valeur couramment utilisée dans la littérature pour effectuer des décapages [46][49][82]. Elle induit une implantation peu profonde des ions incidents de l'ordre de 0,2nm dans l'argent et 0,3nm dans l'aluminium pur (valeurs calculées avec le logiciel SRIM [67]). Le paramètre d'extraction, fixé à -600V, permet quant à lui d'ajuster le flux d'ions et de couper le faisceau si nécessaire.

La distribution du faisceau ionique a été étudiée afin de déterminer sa taille et son intensité. Pour cela, la cage de Faraday a été reliée à un picoampèremètre puis déplacée le long de l'axe de la canne, face à la source. L'intensité du courant ionique en fonction de la position de la cage est représentée sur la Figure 56. Lors du décapage d'un des deux échantillons, le flux est relativement homogène sur la largeur de l'échantillon irradié. Il est d'environ $3,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans les conditions choisies pour le protocole. Cependant, la taille du faisceau dépasse la largeur d'un échantillon (2cm), le faisceau irradie donc également l'échantillon adjacent avec un flux décroissant. En conséquence, lors des étapes d'érosion, les deux échantillons ont été irradiés l'un après l'autre. Les deux échantillons reçoivent alors la même quantité d'ions au cours de l'étape d'érosion car l'hypothèse est faite que le faisceau est symétrique par rapport à l'axe de la source. Le flux ionique n'a été mesuré que d'un seul côté de cet axe pour des raisons de géométrie des instruments internes.

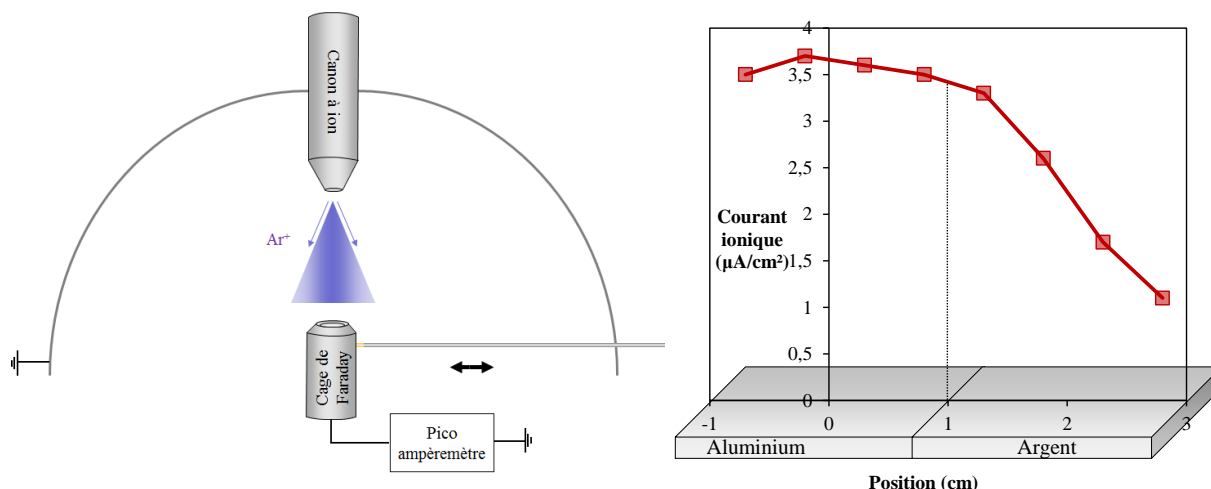


Figure 56. À gauche : schéma de la mesure du courant ionique ; à droite : courant ionique en fonction de la position de la cage pour une énergie de 1keV. L'abscisse zéro correspondant à l'axe de la source ionique.

II.3.4.2.2 Calcul de la profondeur d'érosion

Connaissant le nombre d'ions incidents, l'étape suivante a consisté à déterminer le nombre d'atomes éjectés du matériau. Les taux d'érosions ont été mesurés par différents auteurs pour de nombreux matériaux et selon différents paramètres influents : nature des ions incidents, angle d'incidence et énergies incidentes.

Plusieurs approximations sont nécessaires pour estimer la profondeur décapée après chaque étape d'érosion. Tout d'abord, l'hypothèse a été faite que le taux d'érosion considéré est uniquement celui de l'argent ou de l'aluminium. Or, dans les premiers instants de décapage ionique, les premières espèces chimiques éliminées sont en grande partie des contaminants dont les taux d'érosion diffèrent de ceux de l'argent ou de l'aluminium. Il s'agit d'une approximation importante car le taux d'érosion de ces espèces contaminant peut être inférieur d'un facteur 10 en fonction des contaminants et l'épaisseur érodée estimée en serait grandement modifiée. Ensuite la surface est supposée parfaitement plane avec une superposition de mailles parfaites, caractéristiques d'un monocristal. La rugosité de surface n'est pas prise en compte.

Dans le cas présent, une énergie de 1000 eV avec un angle perpendiculaire à la surface des échantillons a été choisie. Le courant ionique incident retenu pour le calcul de la profondeur d'érosion est de 3,5 $\mu A/cm^2$ bien qu'il ait été démontré précédemment qu'un échantillon recevait des ions supplémentaires lors de l'irradiation de l'échantillon adjacent. Le nombre total d'ions reçus par l'échantillon est donc sciemment sous-estimé compte tenu de la complexité à déterminer la quantité d'ions reçue par les différentes parties des échantillons lorsque échantillon adjacent est irradié. De plus, les caractérisations de propriétés d'émission

électronique sont réalisées sur une zone des échantillons suffisamment large pour que la quantité d'ion reçus ne soit pas homogène sur toute la zone. L'estimation de la profondeur d'érosion reste bien entendu qualitative compte tenu des hypothèses considérées et de l'incertitude sur la quantité d'ion reçus. Elle permet seulement de donner un ordre de grandeur. Les calculs sont détaillés ci-dessous.

Tout d'abord, pour obtenir le nombre d'atomes incidents :

$$3,5 \mu\text{A.cm}^{-2} = 3,5 \mu\text{C.cm}^{-2} .\text{s}^{-1}$$

Donc,

$$3,5.10^{-6} / 1.602.10^{-19} = 2,18.10^{13} \text{ ions incidents.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$$

Dans le cas de l'argent, le taux d'érosion est d'environ 3 atomes éjectés pour un ion d'argon incident à 1keV et à incidence normale [83][68][84]. Donc pour un courant de $3,5\mu\text{A.cm}^{-2}$ il y a :

$$2,18.10^{13} \times 3 = 6,55 .10^{13} \text{ atomes éjectés.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$$

L'argent cristallise en géométrie cubique face centrée avec un paramètre de maille de $4,086.10^{-8}\text{cm}$ (rayon atomique argent= $1,445 \text{ \AA}$). Une maille occupe donc $1,67.10^{-15}\text{cm}^2$, il y a donc $5,98.10^{14}$ mailles/ cm^2 . Dans une maille 4 atomes d'argent sont présents ($8*1/8 + 6*1/2$).

Donc,

$$5,98.10^{14} \text{ mailles/cm}^2 \times 4 = 2,39 10^{15} \text{ atomes.cm}^{-2}$$

Lorsque $2,39 10^{15}$ atomes d'argent ont été arrachés par cm^2 on peut approximer qu'une couche d'une maille de profondeur d'argent a été arrachée. Sur le Tableau 1 sont représentées les profondeurs érodées cumulées estimées en fonction de la durée des différentes étapes d'érosion pour l'argent. La vitesse d'érosion estimée obtenue est donc d'environ $0,113 \text{ \AA} .\text{s}^{-1}$.

Le calcul de la vitesse d'érosion a aussi été déterminée par une autre méthode de calcul afin de conforter le résultat précédent. Ce dernier a consisté à déterminer la masse d'argent arrachée à partir du nombre d'atomes arrachés et de la masse atomique de l'atome d'argent. Ensuite, la masse totale d'atomes arrachés a été divisée par la masse volumique de l'argent. La vitesse d'érosion ainsi obtenue est strictement équivalente à celle calculée précédemment.

N° d'érosion	durée érosion (min)	temps érosion cumulé (min)	atomes arrachés cumulés (cm ²)	épaisseur arrachée cumulée (nm)
1	0,5	0,5	1,97E+15	0,34
2	0,5	1	3,93E+15	0,67
3	0,5	1,5	5,90E+15	1,01
4	1	2,5	9,83E+15	1,68
5	5	7,5	2,95E+16	5,04
6	5	12,5	4,92E+16	8,40
7	10	22,5	8,85E+16	15,11
8	10	32,5	1,28E+17	21,83
9	10	42,5	1,67E+17	28,55
10	20	62,5	2,46E+17	41,99
11	20	82,5	3,24E+17	55,42
12	20	102,5	4,03E+17	68,86
13	30	132,5	5,21E+17	89,01
14	30	162,5	6,39E+17	109,16

Tableau 1. Epaisseur de l'échantillon d'argent décapée en fonction des temps d'irradiation ionique pour une énergie de 1keV.

Les calculs ont été effectués en parallèle pour l'aluminium. Le cheminement est identique, à la différence que le taux d'érosion de l'aluminium par l'argon à 1keV est d'environ de 2 atomes éjectés par ion incident contre 3 pour l'argent [83][68][85]. Les paramètres de maille de l'aluminium sont aussi différents : rayon atomique de l'aluminium 1,25 Å et par conséquent le paramètre de maille de l'aluminium est de 3,53 Å (géométrie cubique face centrée également). La vitesse d'érosion obtenue est de 0,047Å.s⁻¹.

N° d'érosion	durée érosion	temps érosion cumulé (min)	atomes arrachés cumulés (cm ²)	épaisseur arrachée cumulée (nm)
1	0,5	0,5	1,31E+15	0,14
2	0,5	1	2,62E+15	0,29
3	0,5	1,5	3,93E+15	0,43
4	1	2,5	6,55E+15	0,72
5	5	7,5	1,97E+16	2,17
6	5	12,5	3,28E+16	3,62
7	10	22,5	5,90E+16	6,51
8	10	32,5	8,52E+16	9,40
9	10	42,5	1,11E+17	12,29
10	20	62,5	1,64E+17	18,08
11	20	82,5	2,16E+17	23,86
12	20	102,5	2,69E+17	29,64
13	30	132,5	3,47E+17	38,32
14	30	162,5	4,26E+17	47,00

Tableau 2. Epaisseur de l'échantillon d'aluminium décapée en fonction des temps d'irradiation ionique pour une énergie de 1keV.

II.3.5. Vérification par SPIS de la géométrie des instruments

Avant de réaliser le protocole expérimental, des simulations numériques ont été effectuées via SPIS afin d'évaluer la compatibilité de la géométrie des différents instruments internes associés aux différentes techniques de caractérisation. Les simulations ont été plus particulièrement orientées vers d'éventuels problèmes de déviation d'électrons incidents ou émis et notamment lorsque ces électrons sont de faibles énergies. L'illustration de la Figure 57 est une réflexion du faisceau incident d'une énergie de 1 eV par l'échantillon à un potentiel nul.

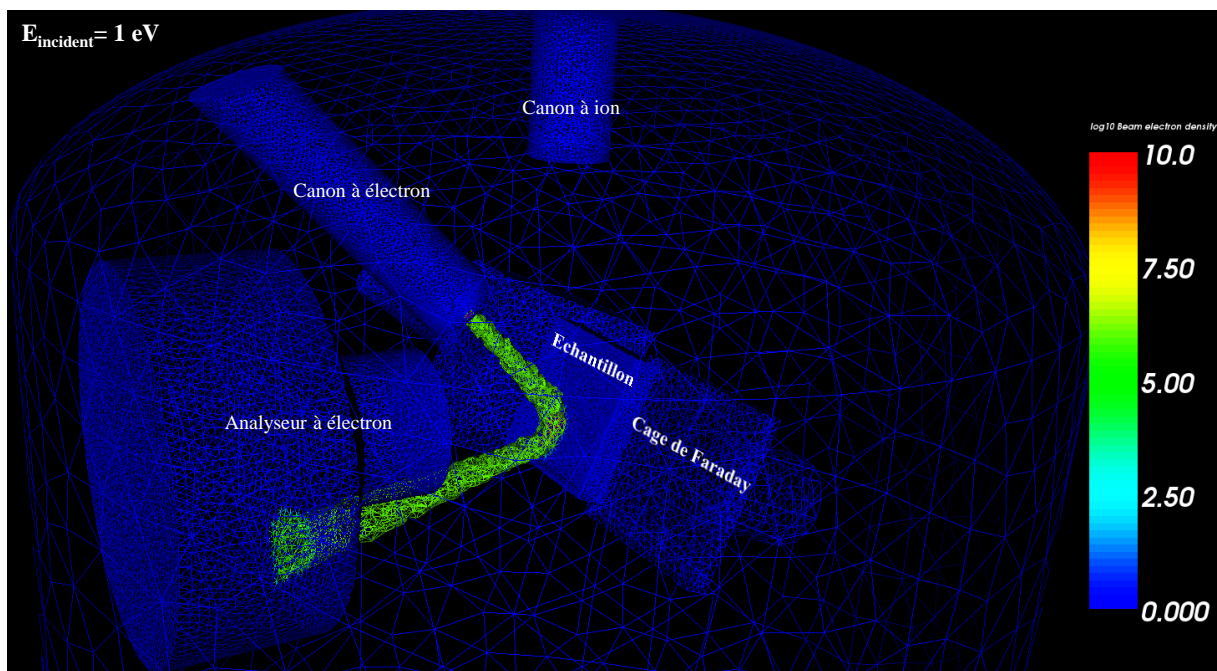


Figure 57. Déviation du faisceau incident par l'échantillon pour une énergie de 1 eV

Les simulations ont donc permis de tester les énergies les plus faibles qu'il était possible d'utiliser sans occurrence de problèmes de déviation et de conclure que les énergies choisies et utilisés dans le cadre du protocole expérimental n'entraient pas dans ces gammes d'énergies.

II.4. Synthèse

Le moyen expérimental CELESTE a été développé afin de caractériser les propriétés d'émission de matériaux conducteurs sous vide. Les dispositifs mis en place ont été validés par la simulation numérique et par l'expérience. Ils rendent possible la mesure de rendement d'émission, de rendement de rétrodiffusion, de la distribution énergétique des électrons émis

et par conséquent ils permettent de déterminer les principales propriétés d'émission de matériaux conducteurs.

Un protocole expérimental mettant à profit les différents dispositifs mis en place permet d'étudier l'influence de la contamination naturelle sur les propriétés d'émission des matériaux exposé à l'air. Il utilise le décapage ionique afin de nettoyer ces échantillons contaminés jusqu'à ce qu'ils soient considérés comme purs, tout en caractérisant l'évolution de propriétés d'émission du matériau nettoyé.

L'étape suivante a donc consisté à utiliser le moyen CELESTE développé, afin de relier les évolutions de propriétés d'émission de l'argent et de l'aluminium aux évolutions de leurs surfaces (composition, topographie, etc.) et donc de parvenir à établir un lien entre la physique de l'émission du matériau exposé à l'air et du matériau pur.

Chapitre III. Etude de l'évolution des propriétés d'émission électronique d'un argent technique vers un argent pur par décapages ioniques successifs

Le protocole expérimental développé et décrit dans le chapitre précédent a été mis en œuvre dans CELESTE pour étudier des échantillons d'argent et d'aluminium exposés à l'air afin de déterminer l'évolution des propriétés d'émission de ces matériaux de leur état initial (surface contaminée) jusqu'à l'état d'échantillons purs. Ces propriétés ont été analysées par différentes mesures et techniques de caractérisation telles que la mesure de rendement d'émission, de spectres d'émission, de spectres de pertes d'énergie (EELS). Les évolutions des propriétés d'émission ont ainsi été reliées aux évolutions de composition chimique de la surface, déterminée par spectroscopie d'électrons Auger (AES). L'effet des bombardements électronique et ionique successifs de la surface a fait l'objet d'une analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) ainsi que par des mesures de rugosité. Les échantillons d'argent et d'aluminium ont été introduits dans la chambre à vide et ont subi le protocole en même temps. Cependant le cas de l'argent est traité en premier dans ce chapitre.

III.1. Evolution de composition chimique et de topographie de surface au cours du protocole

III.1.1. Evolution de la composition chimique de la surface de l'échantillon d'argent au cours du protocole

La composition chimique de la surface de l'argent a été déterminée par spectroscopie Auger. Cette technique présente le grand intérêt de ne sonder que l'extrême surface de l'échantillon puisque les électrons Auger détectés proviennent des 2 à 3 premiers nanomètres. Après avoir enregistré un premier spectre sur la gamme d'énergie de 10 à 2000 eV les pics Auger caractéristiques des principales espèces présentes à la surface ont été repérés. D'après les pics Auger détectés, l'échantillon d'argent exposé à l'air présente une surface composée essentiellement de carbone, d'oxygène et d'argent. Le pic Auger du carbone correspond aux électrons émis de la transition KLL et apparaît sous la forme d'un pic large entre 249 et 269 eV suivant l'environnement du carbone étudié [86]. L'oxygène est identifiable par deux pics Auger rapprochés dans la gamme d'énergie 502-513 eV (transition KLL) [87][88][44][89]. L'oxygène détecté peut être présent dans les composés carbonés déposés à

la surface ou alors sous forme d'une couche d'eau à la surface. La présence de cette couche d'eau sur les métaux a été mise en évidence notamment par Hilleret [5]. Contrairement à ce qu'ont mesuré d'autres auteurs, la présence de soufre lié à la sulfonation de l'argent (Ag_2S) n'a pas été détectée [90][91][92]. Les électrons Auger caractéristiques de l'argent sont issus d'une transition MNN proche de 354 eV [88] et apparaissent sous la forme d'un double pic. L'évolution de ces pics a été suivie durant tout le protocole.

Afin de retracer étape par étape l'évolution des concentrations des espèces chimiques détectées à la surface de l'échantillon d'argent, les intensités des pics Auger de l'argent, du carbone et de l'oxygène mesurées en fonction de l'étape d'érosion sont représentées sur la Figure 58 (non représentée en fonction de la profondeur d'érosion afin d'afficher les étapes de remise à l'air). L'intensité a été déterminée par la mesure de l'écart entre le maximum et le minimum de la dérivée du pic Auger. La mesure de l'intensité du pic Auger avec cette méthode est suffisamment précise pour obtenir une indication qualitative de la concentration des espèces chimiques dans la profondeur sondée. Cependant cette méthode reste tributaire de la forme du pic Auger. Néanmoins, les incertitudes liées à la méthode de dérivation et la forme du pic ne modifient pas fondamentalement les résultats. Cette méthode est simple et présente donc l'intérêt d'alléger le traitement des données. L'étape n° 15 sur l'axe des abscisses correspond à l'étape de remise à l'air de 15 min. L'étape n° 16 correspond à l'étape de remise à l'air de 24h. Les données de spectroscopie Auger après l'étape d'érosion n° 11 sont absentes car elles n'ont pas pu être réalisées pour des raisons techniques. Les intensités de pics Auger obtenus par la méthode de dérivation de chaque espèce ont été normalisées par rapport aux fluctuations de courant incident fourni par le canon à électrons.

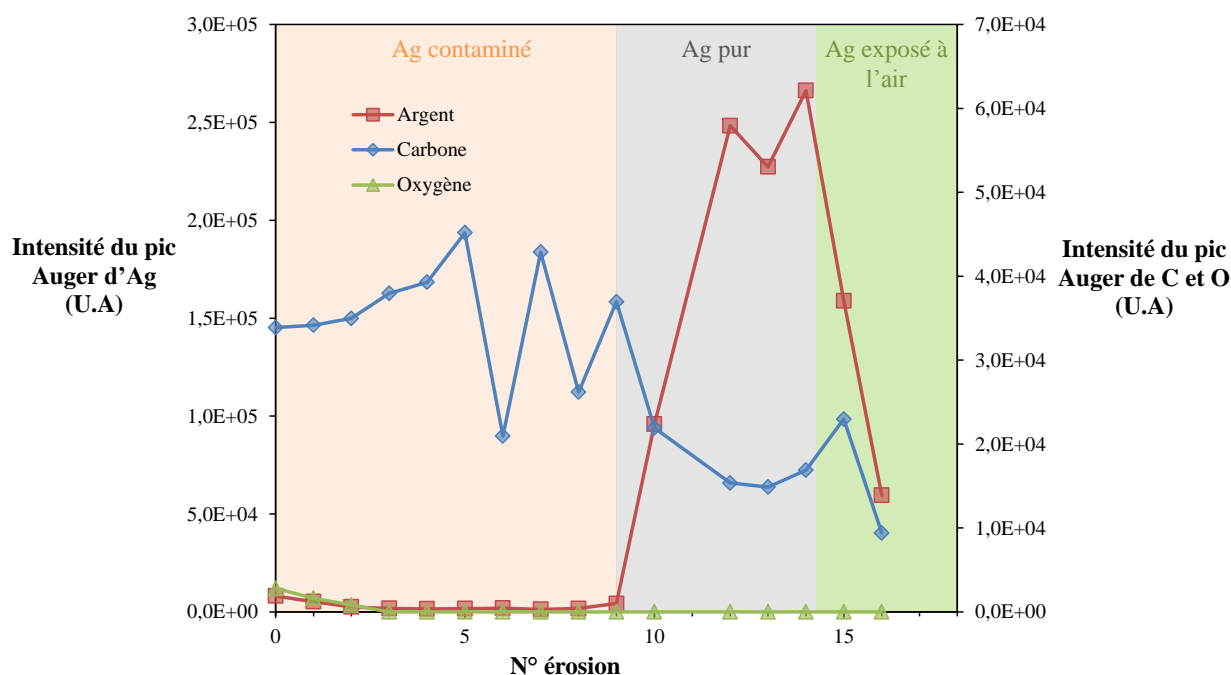


Figure 58. Evolution de l'intensité des pics Auger (obtenue par la méthode de la dérivée) du carbone, de l'oxygène (axe des ordonnées de droite) et de l'argent (axe des ordonnées de gauche) au cours du protocole.

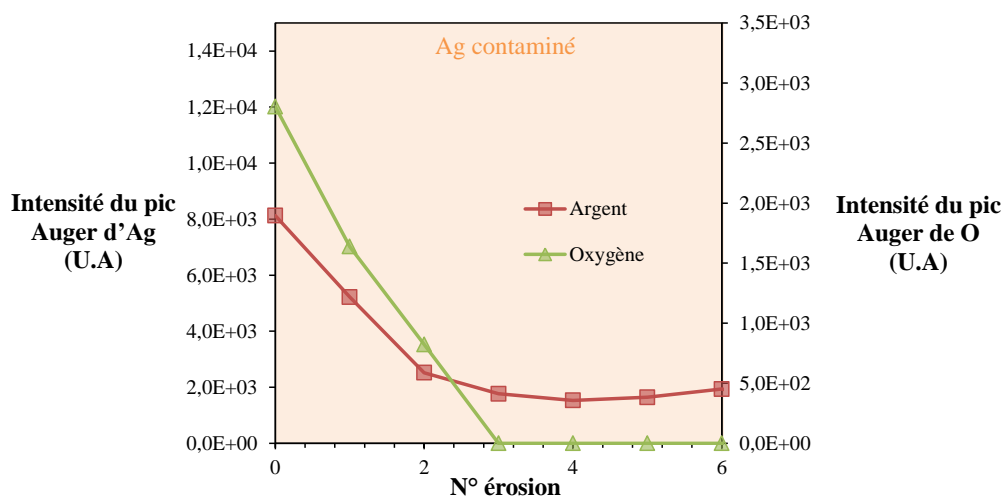


Figure 59. Agrandissement de la Figure 58 focalisé sur l'évolution d'intensité des pics Auger du carbone et de l'oxygène pour les 6 premières étapes.

Les évolutions des pics Auger caractéristiques de l'argent et du carbone sont représentées respectivement sur les Figure 60 et Figure 61. Le pic Auger de l'argon a été également suivi afin de déterminer le degré d'implantation des ions argon à la surface.

Les principales évolutions de composition chimique de la surface sont décrites ci-dessous :

i. **Elimination de la couche de contaminant :**

- **A l'état initial**, comme précisé ci-dessus, l'argent exposé à l'air contient à sa surface du carbone (pic entre 255 eV et 280eV), de l'oxygène (pic entre 507 et 514 eV) et de l'argent (pic entre 354 et 366 eV) .

- **Après l'étape d'érosion n°3**, le pic Auger de l'oxygène disparaît comme l'illustre la Figure 59 ainsi que la dérivée du pic Auger représentée sur la Figure 62. Cette disparition peut être causée soit par l'élimination d'une couche d'eau à la surface, soit par l'élimination de composés carbonés constitués en partie d'oxygène. Cependant, le pic Auger du carbone augmente lors de ces étapes n°1, 2, 3. L'hypothèse de l'élimination d'une fine couche d'eau est donc à privilégier. Il est d'ailleurs probable que l'élimination progressive de la couche d'eau superficielle soit à l'origine de l'augmentation de l'intensité du pic Auger du carbone, les composés carbonés devenant directement caractérisés sans effet d'écrantage de la couche d'eau. La présence d'oxygène n'est plus détectée durant toute la durée du protocole. Le pic d'argent quant à lui diminue légèrement en intensité par rapport à celui de l'état initial lors de ces 3 premières étapes d'érosion et reste donc peu intense.

- **Entre l'étape n° 3 et l'étape n° 10**, le pic Auger de l'argent reste très faible et celui de l'oxygène est indiscernable. La quasi-disparition du pic Auger de l'argent après la troisième étape peut être expliquée par un décapage préférentiel des atomes d'argent à la surface par rapport aux atomes de carbone dont le taux d'érosion est plus faible que celui de l'argent. En revanche, le pic Auger du carbone subit une diminution non linéaire mais bien identifiable jusqu'à l'étape n°10. Il subit en parallèle un glissement chimique vers les hautes énergies illustré par la dérivée des spectres Auger représentée sur la Figure 63. Les valeurs du glissement chimique du pic Auger du carbone par rapport à la valeur à l'état initial sont représentées sur la Figure 64 pour toutes les étapes d'érosion et de remise à l'air de l'échantillon. Par convention les valeurs du positionnement du pic Auger ont été déterminées par la valeur minimale de la dérivée du pic. Le pic Auger du carbone se déplace donc progressivement jusqu'à environ +7eV de valeur de l'état initial pour la 10^{ème} étape. Ces glissements chimiques proviennent probablement d'une modification chimique progressive par fragmentation et réarrangement de chaînes des composés carbonés à la surface, causée par les bombardements ioniques successifs.

L'intensité du pic Auger de l'argent augmente très fortement pour l'étape n°10 car l'atténuation du pic de l'argent liée aux contaminants à la surface de l'échantillon a diminué. Ceci indique que la contamination de surface déposée est presque éliminée.

ii. **Matériau nettoyé :**

- **Après les étapes, 12, 13, 14,** l'échantillon est considéré comme étant 'nettoyé'. Le pic Auger de l'argent est devenu très intense. Son augmentation est très importante après les étapes 10 et 12, de l'ordre d'un facteur 20 entre la 9^{ème} et la 12^{ème}. Le carbone est cependant toujours présent dans l'épaisseur sondée à cause de la probable diffusion du carbone et de son implantation lors des bombardements ionique. Le pic du carbone subi également un glissement chimique radical après l'étape n° 12 puisqu'il passe d'un décalage de +7eV environ à -6eV entre l'étape n° 10 et l'étape n° 12 (non mesuré pour l'étape n°11). Ce décalage doit être nuancé car l'apparition d'un pic Auger de l'argent à 300eV (non présenté et différent du pic Auger de l'argent aux alentours de 360eV) fausse la détection du minimum de la dérivée du pic Auger du carbone. D'ailleurs la Figure 61 montre le début de ce pic Auger de l'argent à 300eV pour l'étape n°14. Le maximum du pic Auger du carbone n'illustre pas ce glissement chimique puisqu'il est proche de celui à l'état initial. La détermination de la position du pic Auger par le minimum de la dérivée du pic montre ici ses limites, elle reste cependant une très bonne approximation lorsqu'aucun chevauchement de pic n'est présent.

iii. **Remise à l'air de l'échantillon**

- **Après une remise à l'air de 15 min,** le pic Auger de l'argent subit une diminution d'intensité. Cette atténuation est probablement induite par le dépôt d'une nouvelle couche de contaminants lors de l'exposition à l'air. Le pic du carbone s'élargit et augmente en intensité. Il présente la même forme que le pic du carbone sur l'échantillon exposé à l'air comme cela est clairement mis en évidence par la similitude des dérivées des pics Auger du carbone en fonction de l'étape d'érosion sur la Figure 63. Les composés carbonés déposés sur l'échantillon lors de l'exposition à l'air de 15min semblent d'une composition proche de ceux qui étaient présents sur l'échantillon avant les étapes d'érosion. Ceci est conforté par le positionnement du pic Auger du carbone qui retourne à la valeur du pic initial (Figure 64) Le pic d'oxygène n'est pas discernable à cause du médiocre rapport signal sur bruit (non représenté).
- **Après la remise à l'air de 24h,** la diminution du pic Auger de l'argent s'accroît. Elle est probablement due au dépôt d'une couche plus importante de contaminants. Malgré les évolutions d'intensité que le pic Auger de l'argent a montré durant le protocole, il n'a subi aucun glissement chimique comme le démontre l'évolution de la dérivée du pic

Auger représentée sur la Figure 65. Cette observation conforte le fait qu'aucune couche de sulfure d'argent n'ait été détectée. En effet, la formation de l' Ag_2S se serait caractérisée par un glissement chimique de quelques eV. En revanche, contre toute attente l'intensité du pic Auger du carbone diminue de nouveau après la remise à l'air de 24h. Cette diminution est difficile à expliquer puisque la quantité de carbone déposée après la remise sous air de l'échantillon de 15min est probablement toujours présente. De plus, l'exposition suivante de 24h à l'air devrait conduire à un dépôt supplémentaire de carbone. La diminution du pic de l'argent en est un indicateur. Le positionnement du pic est d'ailleurs très proche de celui à l'état initial (Figure 64). Une hypothèse pour expliquer cette diminution serait le dépôt d'un composé tel que l'eau par-dessus les contaminants carbonés, ce qui écranterait en partie le pic Auger du carbone. Or le pic Auger de l'oxygène est indétectable, ce qui écarte cette hypothèse. La cause de cette diminution est encore inconnue.

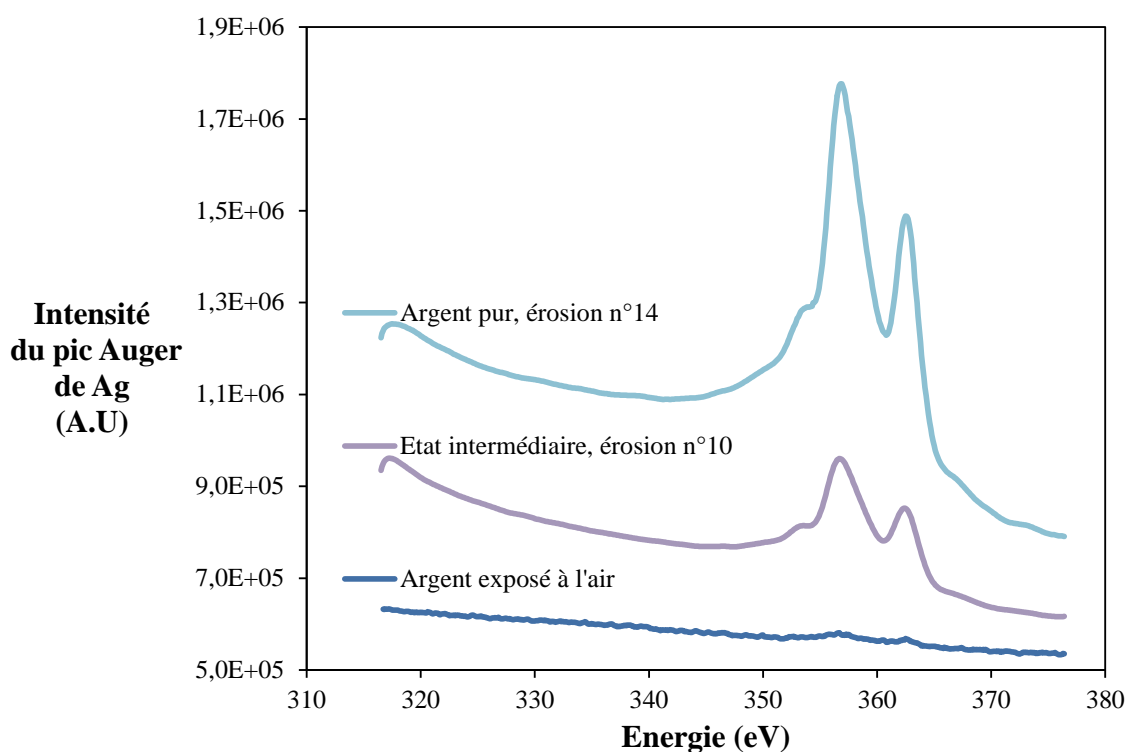


Figure 60. Evolution du pic Auger caractéristique de l'argent pour l'échantillon argent au cours du protocole.

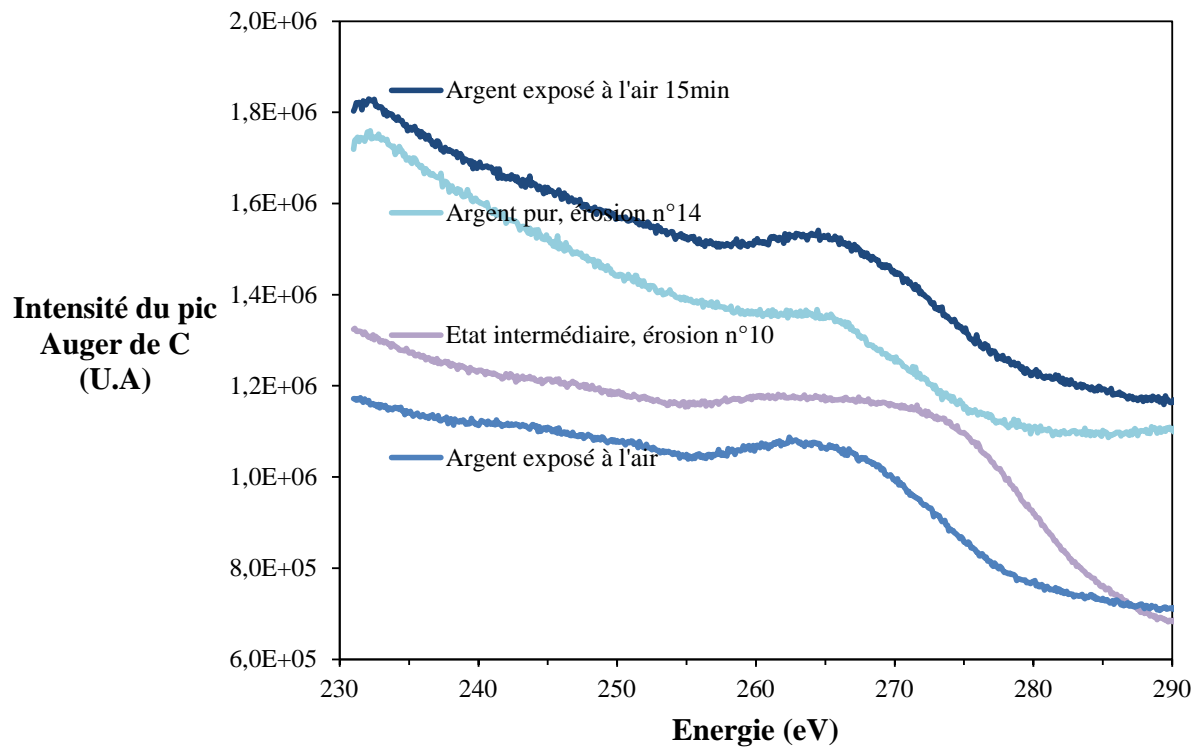


Figure 61. Évolution du pic Auger caractéristique du carbone pour l'échantillon argent au cours du protocole.

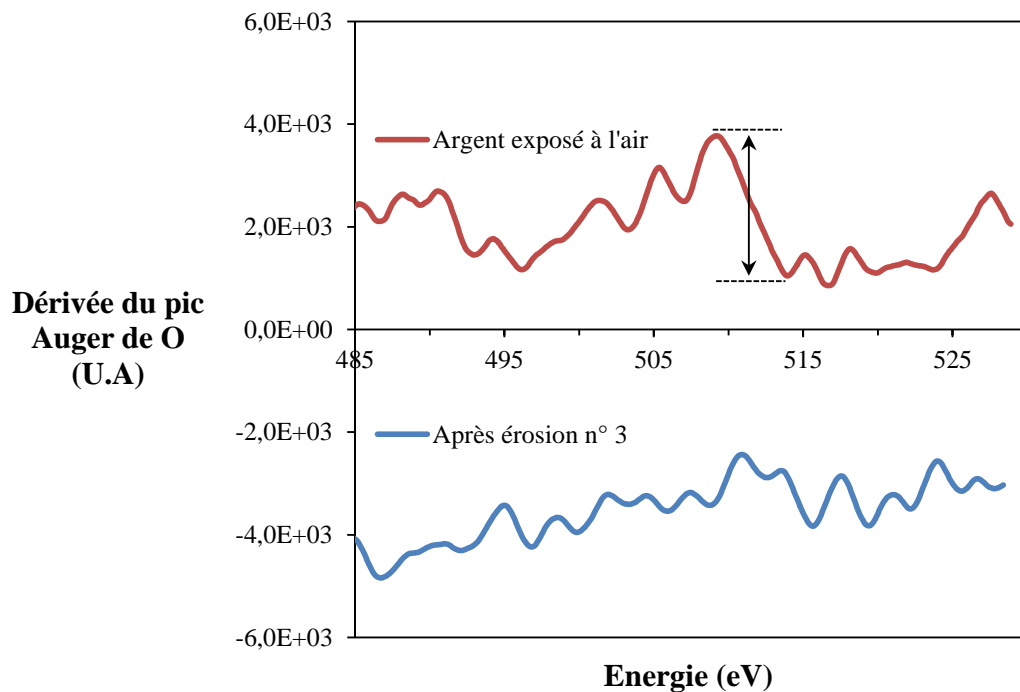


Figure 62. Évolution de la dérivée du pic Auger caractéristique de l'oxygène pour l'échantillon argent au cours du protocole.

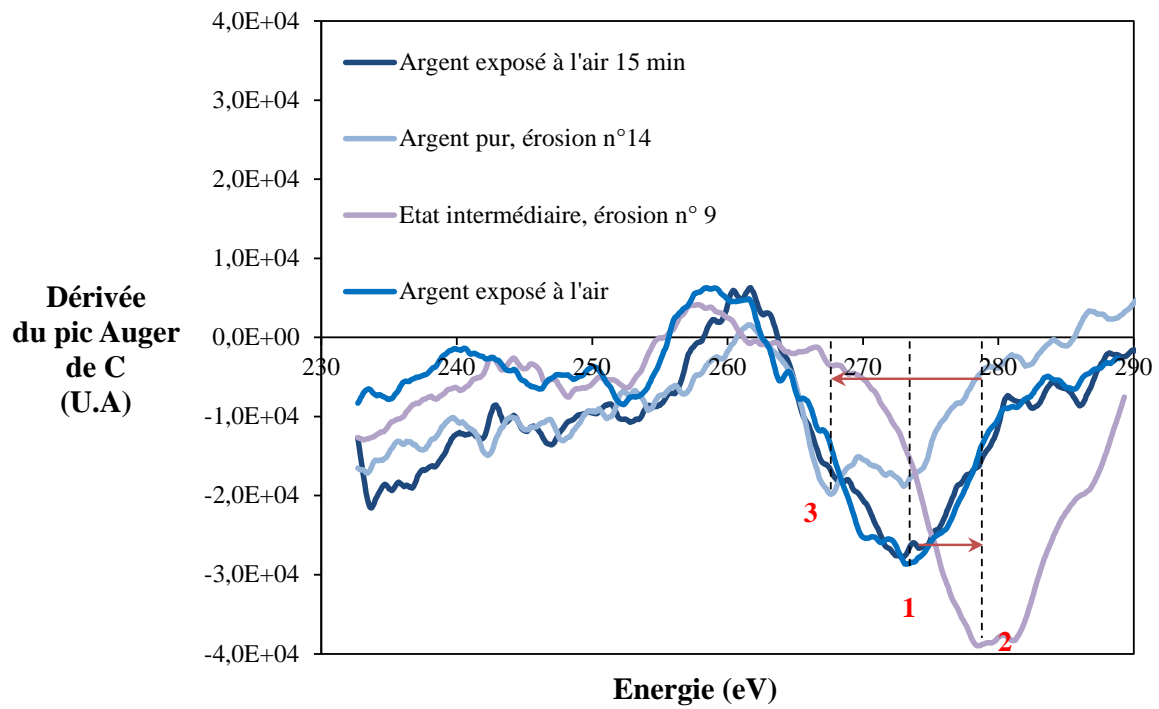


Figure 63. Dérivée du pic Auger caractéristique du carbone pour l'échantillon d'argent au cours du protocole

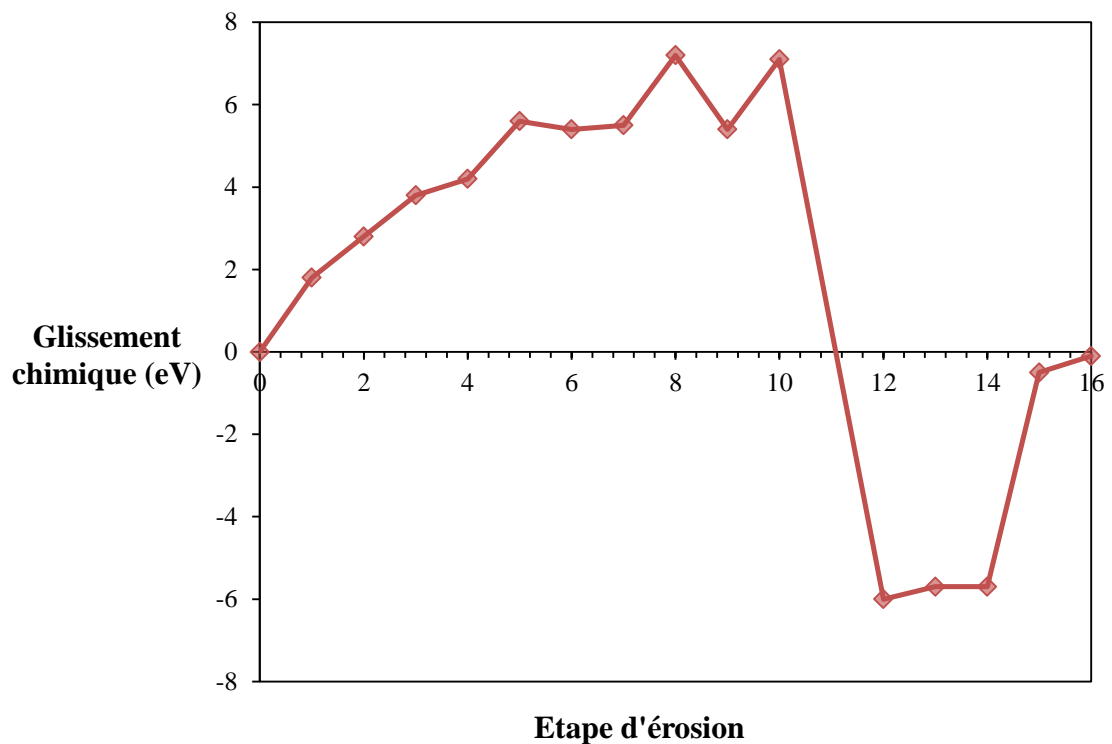


Figure 64. Glissement chimique du pic Auger du carbone en fonction de l'étape du protocole. Les étapes n° 15 et 16 correspondent aux remises à l'air de 15min et 24h.

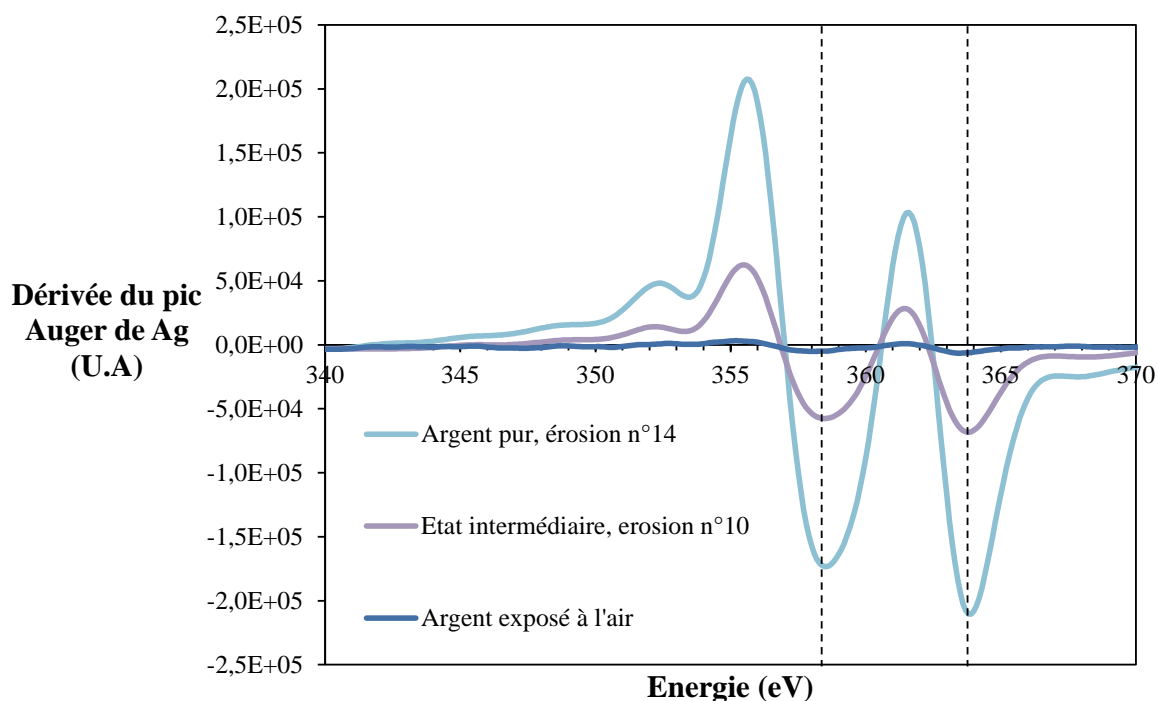


Figure 65. Dérivée du pic Auger caractéristique de l'argent pour l'échantillon d'argent au cours du protocole

III.1.2. Cas de l'implantation de l'argon dans l'échantillon d'argent

Le suivi du pic Auger de l'Argon (transition LMM) a permis de statuer sur l'implantation éventuelle d'atomes d'Argon dans les échantillons pendant les irradiations ioniques successives.. Le pic d'Ar est situé à une énergie de 207 et 217eV [88]. La Figure 66 représente le pic Auger de l'argon après les étapes d'érosion n° 9, 10, 12 et 13 et met en évidence la présence d'argon à la surface de l'échantillon après ces étapes. L'intensité du pic Auger de l'argon est plus faible après les érosions n°12 et 13 qui correspondent à des étapes où l'échantillon d'argent est considéré comme 'nettoyé'. Le pic est plus intense en revanche en présence de contamination à la surface (étape n°9). Cette différence est difficile à expliquer. Elle n'est pas liée à une fluctuation de courant incident lors de l'acquisition des spectres Auger. Elle n'est pas non plus liée à une différence de profondeur de pénétration des ions incidents. Les ions d'argon pénètrent à une profondeur moyenne (Range) de 2 nm dans de l'argent pur avec une énergie de 1keV d'après le logiciel TRIM. Ces mêmes ions pénètrent à une profondeur moyenne de 4 nm dans du carbone faiblement organisé. La profondeur sondée par la spectroscopie Auger ne permet pas de discriminer une quantité différente d'argon implanté dans le carbone ou l'argent. En revanche, le nombre d'ions d'argon rétrodiffusés est bien plus élevé dans le cas de l'argon que dans le cas du carbone. Il est de l'ordre de 10% dans le cas de l'argent et quasi nul dans le cas du carbone d'après les calculs

réalisés via TRIM. Ceci pourrait expliquer pourquoi la quantité d'argon détecté dans l'échantillon est plus importante lorsque la surface de l'échantillon est toujours composée de carbone que lorsque l'échantillon est considéré comme pur.

La Figure 67 représente la dérivée du pic Auger de l'argon mesuré immédiatement après la 9^{ème} érosion et celle correspondant à la même 9^{ème} érosion mais mesurée après 17h sous UHV. La quantité d'argon détectée immédiatement après la 9^{ème} étape est très proche de celle détectée 17h après sous UHV. Dans le même intervalle de temps le rendement d'émission pour une énergie de 30 eV est passé de 1,144 à 1,23. Le rendement a donc évolué de façon notable alors que la concentration en Argon à la surface est restée stable. L'implantation d'argon à la surface n'a donc pas une influence de premier ordre sur l'évolution du rendement d'émission.

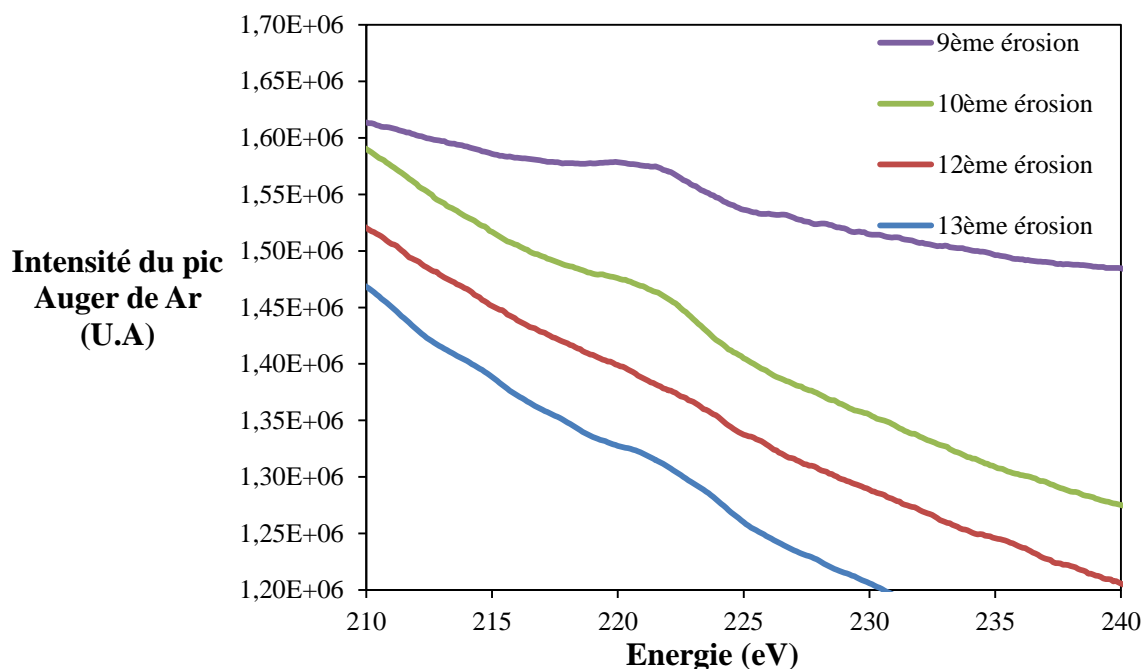


Figure 66. Pic Auger de l'argon après les étapes d'érosion n° 9, 10, 12 et 13

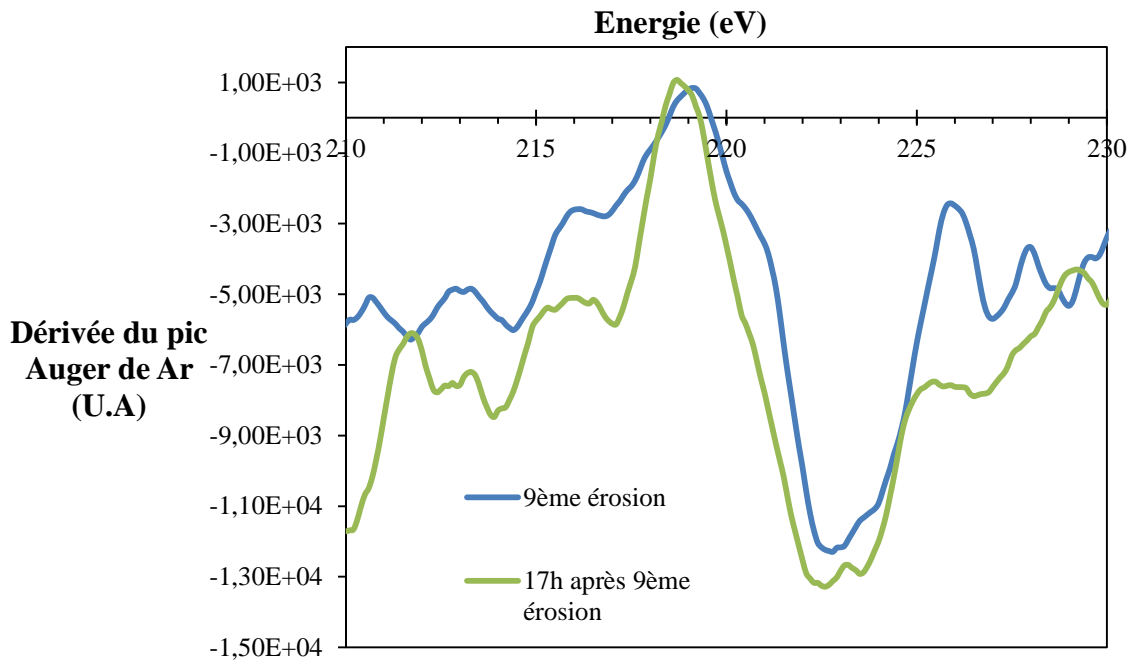


Figure 67. Dérivée du pic Auger de l'argon après la 9ème érosion et 17h sous UHV après la 9ème érosion

III.2. Evolution des rendements d'émission au cours du protocole

III.2.1. Evolution du rendement à 300 et 1200eV au cours du protocole

Les mesures de rendement à deux énergies (300 et 1200eV) ont permis de suivre l'évolution des rendements d'émission après chaque étape d'érosion. Dans la plupart des cas, la mesure de rendement a été réalisée juste avant et juste après l'érosion. Des mesures intermédiaires ont été réalisées lorsque cela était possible ou nécessaire, par exemple lorsque deux érosions étaient éloignées dans le temps.

La Figure 68 représente l'évolution du rendement d'émission de l'argent aux énergies de 300 et 1200eV en fonction du temps d'expérience. Elle peut se diviser en 3 tendances majeures. La première correspond à l'évolution du rendement lors de l'élimination de la couche de contamination, la seconde correspond au rendement lorsque la contamination est éliminée et la dernière correspond à la remise de l'enceinte sous air. La profondeur érodée cumulée après chaque érosion est aussi représentée; elle ne tient pas compte d'une éventuelle épaisseur de contaminant qui se serait redéposée sur l'échantillon entre deux érosions. Les valeurs de rendement mesurées directement après érosion sont indiqués par des pointillés

verticaux. Les autres points correspondent à des mesures de rendement réalisées entre étapes d'érosion. A l'état initial le rendement est de 2,3 sous 300eV et de 1,64 sous 1200eV.

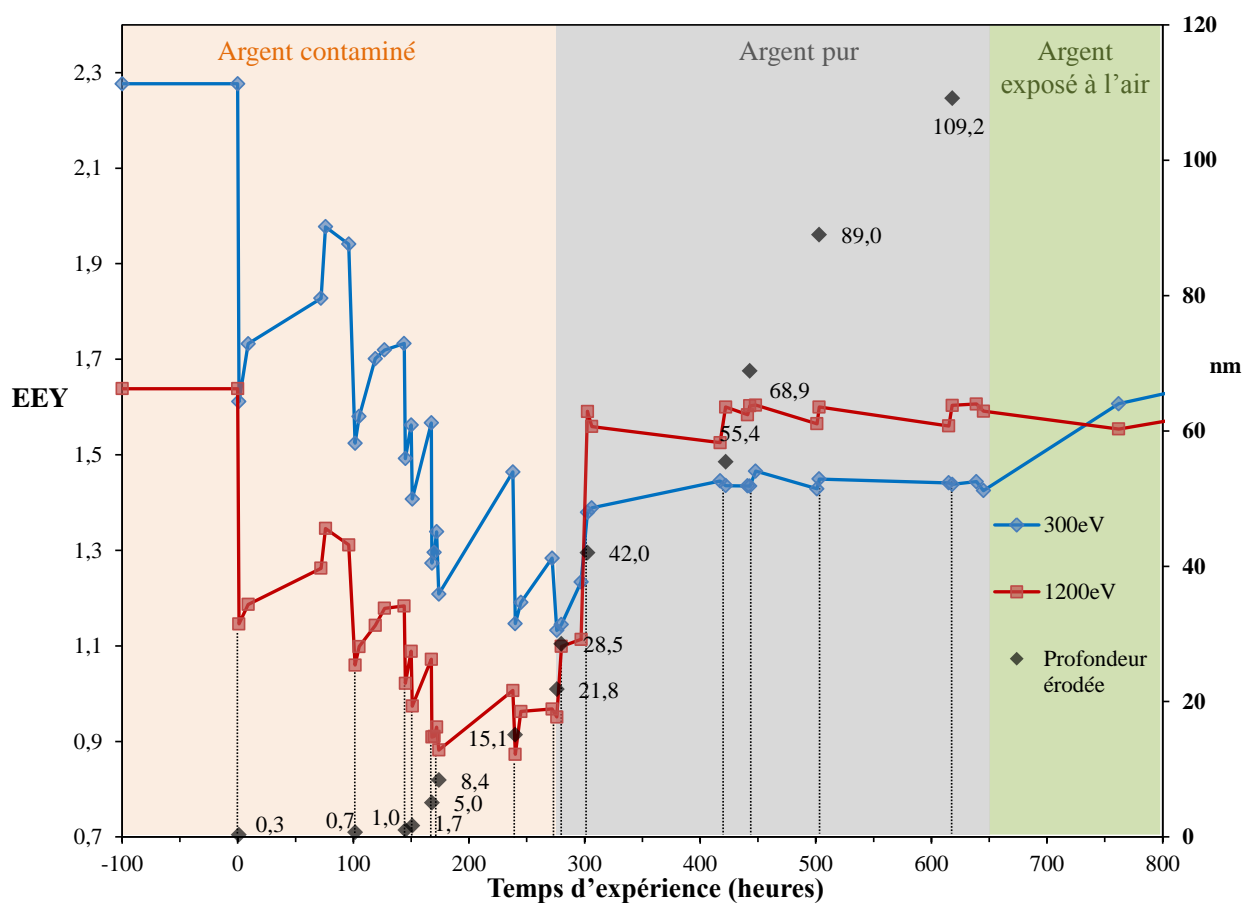


Figure 68. Evolution du rendement aux énergies de 300 et 1200 eV pour l'échantillon d'argent au cours du protocole. Les lignes verticales représentent les étapes d'érosion.

i. **Elimination de la couche de contaminants.** Après la première érosion, les rendements à 300 et 1200 eV chutent de 30%. La profondeur érodée estimée est pourtant faible, environ 0,3 nm. Évidemment, cette valeur théorique est valable pour l'argent pur et les spectres ont montré que l'argent pur était peu présent à l'extrême surface. En revanche de l'eau et du carbone sont très présents. Comme cela a déjà été précisé, le taux d'érosion utilisé n'est donc qu'une estimation. Cependant il fournit tout de même un ordre de grandeur. De plus, il a été démontré en s'appuyant sur les spectres Auger que toute présence d'eau est supprimée lors des trois premières érosions et majoritairement par les deux premières (Figure 59). La diminution des rendements lors de la première érosion est la plus importante de tout le protocole alors que l'épaisseur arrachée estimée est la plus faible. Il est possible que la fine couche d'eau présente à l'extrême surface de l'échantillon joue un rôle prépondérant sur la valeur des rendements d'émission.

Lors des étapes n° 2, 3, 4, 5, 6 et 7 les rendements continuent de diminuer jusqu'à atteindre une valeur minimale après la septième érosion correspondant à 50% de la valeur de l'état initial. Le rendement minimum atteint est plus faible que le rendement de l'argent pur. Cette diminution importante de rendement peut être mise en parallèle avec la modification progressive des molécules carbonées mise en évidence par l'observation du glissement chimique du pic Auger du carbone au cours de ces mêmes étapes (Figure 64). La fragmentation probable de ces molécules carbonées par les bombardements ioniques successifs peut être un facteur majeur de cette diminution de rendement d'émission. En effet, Kuzacan [93] a mis en évidence l'influence du dépôt de petites molécules carbonées tel que CH₄, CO, CO₂, à la surface d'échantillons d'aluminium et de cuivre. Ces petites molécules déposées par monocouche diminuent de manière importante le rendement d'émission de l'échantillon.

Ces diminutions de rendement pourraient être aussi en partie causées par une diminution de la probabilité de franchissement de la barrière matériau vide des électrons secondaires. En effet, la probabilité d'échappement des électrons les plus faibles en énergie est extrêmement dépendante des liaisons chimiques des premières couches atomiques de la surface. Une modification de la structure de bandes électroniques de la surface peut conduire à cette diminution de rendement par la création d'un effet de barrière comme la mise en évidence Stacey [94] par l'hydrogénation de la surface d'un échantillon de diamant.

Après la 8^{ème} érosion (t=272h) le rendement d'émission augmente. L'hypothèse peut être formulée que les électrons secondaires émis commencent à être générés dans l'argent et non plus uniquement dans la couche de composés carbonés qui tend à diminuer le rendement d'émission.

Entre chaque étape d'érosion est observée une remontée des rendements d'émission significative aux deux énergies incidentes. Les hypothèses qui peuvent expliquer ces remontées sont les suivantes:

L'excitation et l'ionisation de la couche de contaminant majoritairement constituée de composés carbonés.

- L'énergie apportée par l'irradiation ionique peut produire des ruptures et des réarrangements de molécules organiques par l'intermédiaire de la génération de radicaux. Les défauts structuraux créés pendant les irradiations peuvent aussi agir comme des pièges potentiels susceptibles de freiner le transport des électrons secondaires jusqu'à la surface réduisant ainsi le rendement d'émission. Une fois l'irradiation stoppée la réorganisation structurale peut conduire à un changement de rendement. De plus la diminution de ces défauts par recombinaison conduit à une diminution du nombre de pièges susceptibles de

freiner l'émission des électrons, d'où une remontée des rendements lorsque l'irradiation ionique est coupée.

- De manière générale, l'irradiation électronique peut également apporter suffisamment d'énergie pour provoquer des changements structuraux dans la couche de composés carbonés et conduire aussi à une modification du rendement d'émission. Ce phénomène est notamment observé lorsque le rendement d'émission est mesuré avec un faisceau d'électron continu avec par exemple une diminution progressive du rendement au cours de la mesure. Le rendement d'émission peut d'ailleurs revenir à sa valeur initiale si l'irradiation électronique est coupée et que le temps est laissé à la surface de se désactiver. Il s'agit alors d'effet de conditionnement mis en évidence notamment par Baglin [4]. Les effets du conditionnement sont donc dépendants de la dose (défini par l'énergie déposée par unité de profondeur, directement liée au flux et à l'énergie du faisceau incident) et uniquement présent lorsque la surface d'un métal est composée de contaminants organiques. Pour pallier ces phénomènes de conditionnement de nombreux auteurs effectuent les mesures de rendement d'émission avec des faisceaux électroniques pulsés [4][37]. Il est cependant difficile de décorrélérer les effets des irradiations électroniques de ceux de l'irradiation ionique dans le cadre de ce protocole

La redéposition :

- Un dépôt naturel de contaminant peut conduire à des évolutions de rendement entre étapes d'érosion. Cependant le travail en UHV permet de diminuer grandement la cinétique de déposition.

- Le dépôt de contaminant peut être catalysé via l'excitation de la surface par l'irradiation électronique comme cela a été étudié par Al-Ajlony [49]. Ce dernier a observé une déposition plus rapide de composants carbonés et d'eau avec l'augmentation du flux électronique incident sur un échantillon d'or.

- Les contaminants déposés à la surface même neutres peuvent représenter des sites privilégiés de dépôt qui n'existeraient pas sur l'argent pur.

Il est hautement probable que plusieurs des phénomènes décrits ci-dessus opèrent simultanément, rendant le travail d'analyse et de discrimination de ces phénomènes très difficile.

ii. **Le matériau 'pur'.** A partir de l'étape 10, les rendements pour les deux énergies augmentent fortement. Il est nécessaire de préciser que la cinétique de cette augmentation est aussi dépendante de la durée de l'irradiation ionique. Le temps d'irradiation

est passé de 10 min pour les étapes 7, 8 et 9 à 20 min pour l'étape 10. La pente aurait peut-être été moins brutale si deux étapes d'érosion de 10 min avaient été réalisées au lieu d'une seule de 20 min. Afin de décorrélérer les évolutions des rendements d'émission des évolutions du temps d'irradiation ionique au cours du protocole, les rendements à 300 et 1200 eV sont représentés en fonction de la profondeur érodée estimée sur la Figure 69. Cette profondeur estimée est directement proportionnelle à la durée de chaque irradiation ionique. La diminution du rendement pour les deux énergies est très rapide lors des 6 premières érosions alors que la profondeur érodée estimée est relativement faible. Ensuite le rendement à 300 eV atteint lentement son minimum pour commencer à remonter après l'érosion n° 9 (29 nm). Cette représentation permet aussi de mettre en évidence que la remontée du rendement après la 10^{ème} étape d'érosion (épaisseur érodée 42 nm) est moins abrupte qu'elle ne pouvait le paraître sur la Figure 68 en fonction du temps d'expérience.

Autre évolution notable à partir de l'étape n° 10 ($t=300h$ sur la Figure 68), le rendement à 1200 eV est devenu plus important que celui à 300 eV. Cela provient d'un déplacement du maximum de rendement qui peut être observé sur la Figure 71. Les deux rendements restent stables lors des étapes d'érosion suivantes (étape n° 12, 13, 14). Les cinétiques d'évolution du rendement d'émission entre deux érosions successives sont très faibles et donc bien plus lentes que lorsque l'échantillon était encore recouvert d'une couche de contaminants (étape n°1 à 9). Ces observations sur l'argent pur confortent les hypothèses selon lesquelles les remontées de rendement entre étapes d'érosion sont principalement causées par des réorganisations de chaînes carbonées après fragmentation. En effet, les contaminants carbonés n'étant plus significativement présents à la surface, les évolutions de rendement d'émission entre étapes d'érosion lorsque l'échantillon d'argent est nettoyé sont très limitées. Cependant le carbone est toujours détecté en faible quantité lors de ces étapes n° 10, 11, 12, 13 et 14, il est donc raisonnable de penser que ces espèces carbonées ont une influence sur les faibles évolutions de rendement lorsque l'échantillon est considéré comme nettoyé. L'argent est un métal noble, peu de réactions avec les espèces présentes sous vide sont possibles, les fluctuations observées peuvent aussi être causées par des processus lents de dépôt (lents car sous UHV).

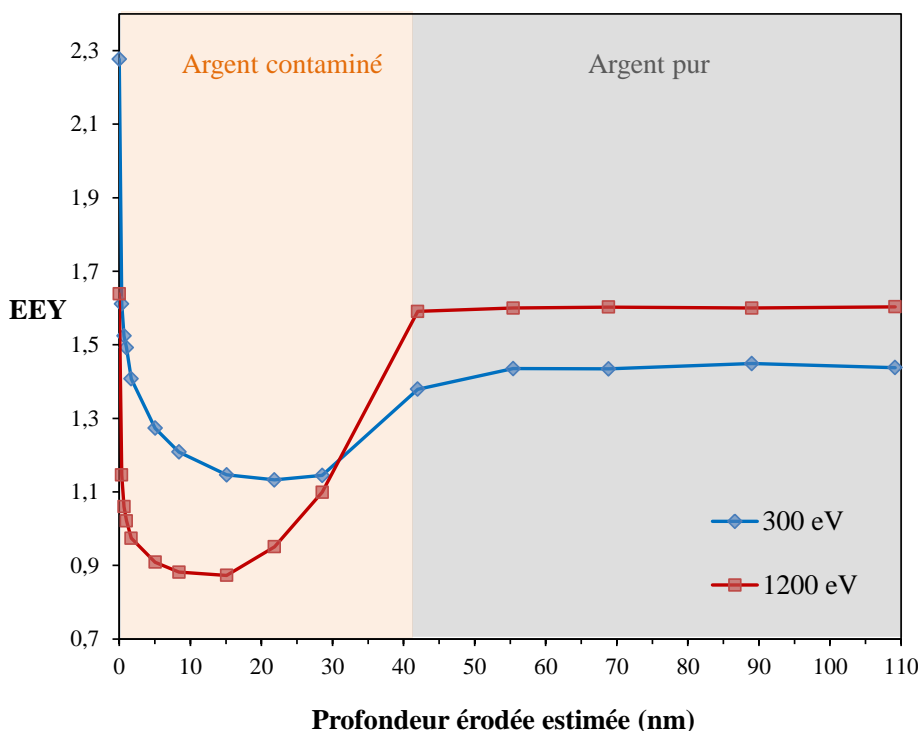


Figure 69. Evolution du rendement d'émission de l'argent après chaque érosion en fonction de la profondeur érodée estimée (proportionnel au temps d'érosion) pour les énergies de 300 et 1200 eV

iii. **La remise sous air.** Les rendements d'émission à 300 et 1200 eV sont représentés sur la Figure 70 en se focalisant sur la partie remise sous air du protocole. Après la première remise à l'air de 15 min, le rendement à 300 eV redevient plus important que celui à 1200 eV. Il est important de noter que les rendements après remise sous air augmentent directement. Il ne repasse par une valeur inférieure au rendement de l'argent pur comme cela a été le cas lorsque l'échantillon était presque débarrassé de ses contaminants carbonés (étapes n° 6, 7, 8, 9). Les composés carbonés qui se redéposent sur l'échantillon lors de la remise sous air sont donc différents des composés carbonés fragmentés par les bombardements ioniques avant le nettoyage complet de l'échantillon d'argent. Le retour du positionnement du pic Auger du carbone à la valeur de l'état initial (Figure 64) ainsi que les grandes similitudes entre les dérivées des pics Auger du carbone à l'état initial et après remise sous air de 15min viennent appuyer cette hypothèse. Les composés carbonés déposés lors de la remise sous air sont chimiquement proches de composés carbonés qui étaient présent à l'état initial. Malgré cela, Les rendements après cette remise à l'air de 15 min ne retournent pas aux valeurs de l'état initial. Cela est probablement dû à l'épaisseur insuffisante du dépôt de contaminants déposés lors cette remise sous air. Après la remise à l'air de 15 min l'échantillon a été replacé sous UHV durant une cinquantaine d'heures puis de nouveau remis sous air pendant 24h

($t=800h$). Les deux rendements augmentent peu après cette seconde exposition à l'air. Le temps d'exposition à l'air ne semble pas avoir suffi pour une déposition suffisante de composés carbonés conduisant à un retour des valeurs de rendement équivalentes aux valeurs de l'état initial. L'échantillon a ensuite été laissé sous vide statique à 30mBar puis sous air et une mesure de rendement est effectuée après à $t=1800h$, soit 700h de contact avec l'atmosphère ambiante. Le rendement à 300eV semble alors tendre vers les valeurs initiales. A 1200eV le rendement dépasse légèrement la valeur initiale. Par la suite l'échantillon a été remplacé sous UHV. Le rendement à 1200eV est stable, proche de la valeur initiale. En revanche le rendement à 300eV diminue de nouveau et reste en dessous de la valeur de rendement à l'état initial de 2,27. Cette diminution est probablement liée à une désorption des espèces carbonées les plus faiblement liées à la surface occasionnée par le remplacement de l'argent sous UHV pendant une longue période de 1700h.

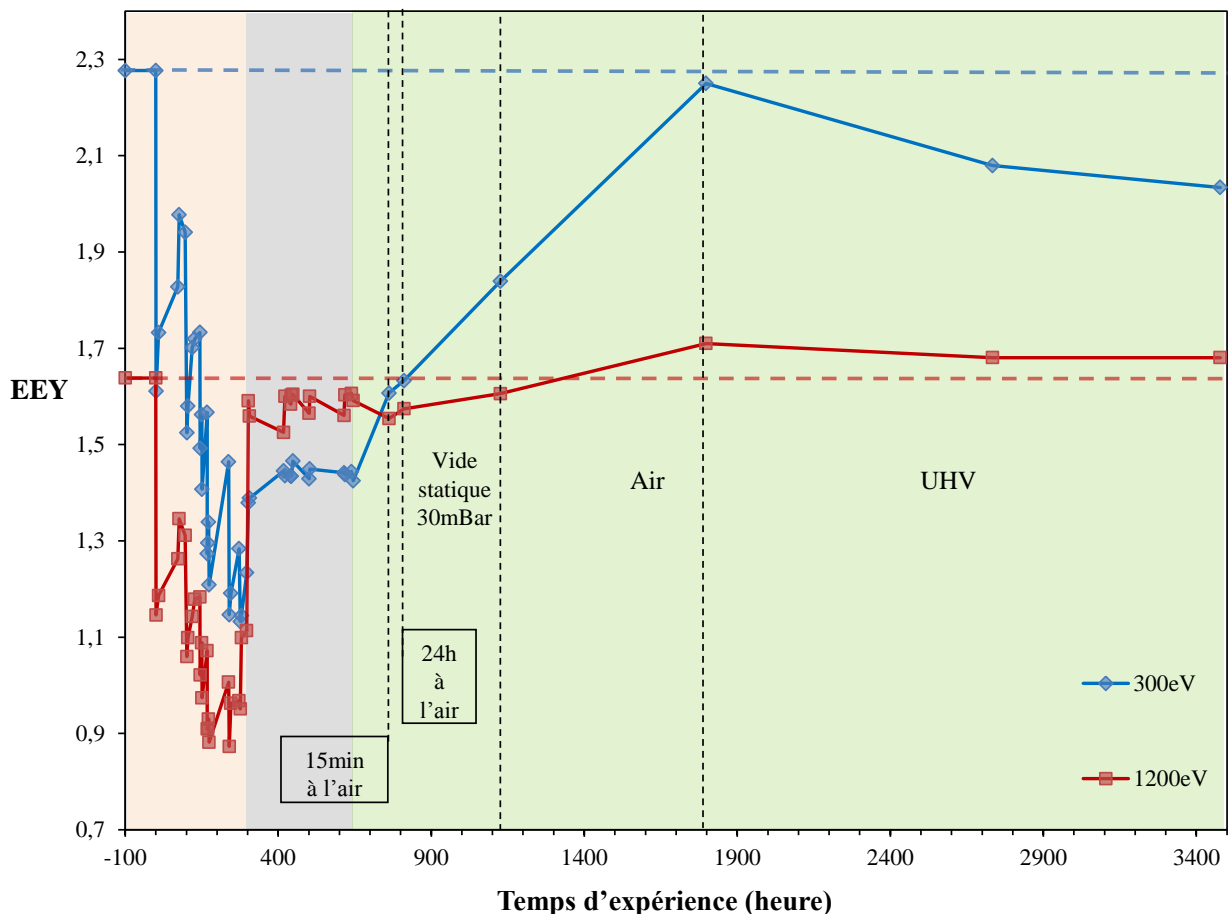


Figure 70. Évolution du rendement aux énergies de 300 et 1200 eV pour l'échantillon d'argent au cours du protocole avec remise à l'air

III.2.2. Evolution du rendement de 20 à 2000eV au cours du protocole en fonction de l'angle d'incidence

Afin de se rendre compte de la différence de rendement d'émission entre l'échantillon exposé à l'air et l'échantillon pur ('nettoyé'), les mesures de rendement d'émission réalisées à incidence normale à l'état initial et après l'étape n° 14 d'érosion du protocole sont représentées sur la Figure 71. Les différences entre le rendement d'émission de l'argent exposé à l'air et de l'argent pur sont significatives. Le premier point de *cross-over* est de 18 eV pour l'argent exposé à l'air et 130 eV pour l'argent pur. Le rendement maximum d'émission est quant à lui de 2,3 à l'état initial et de 1,7 pour l'argent pur. Il se situe à 300 eV à l'état initial et à 700 eV pour l'argent pur.

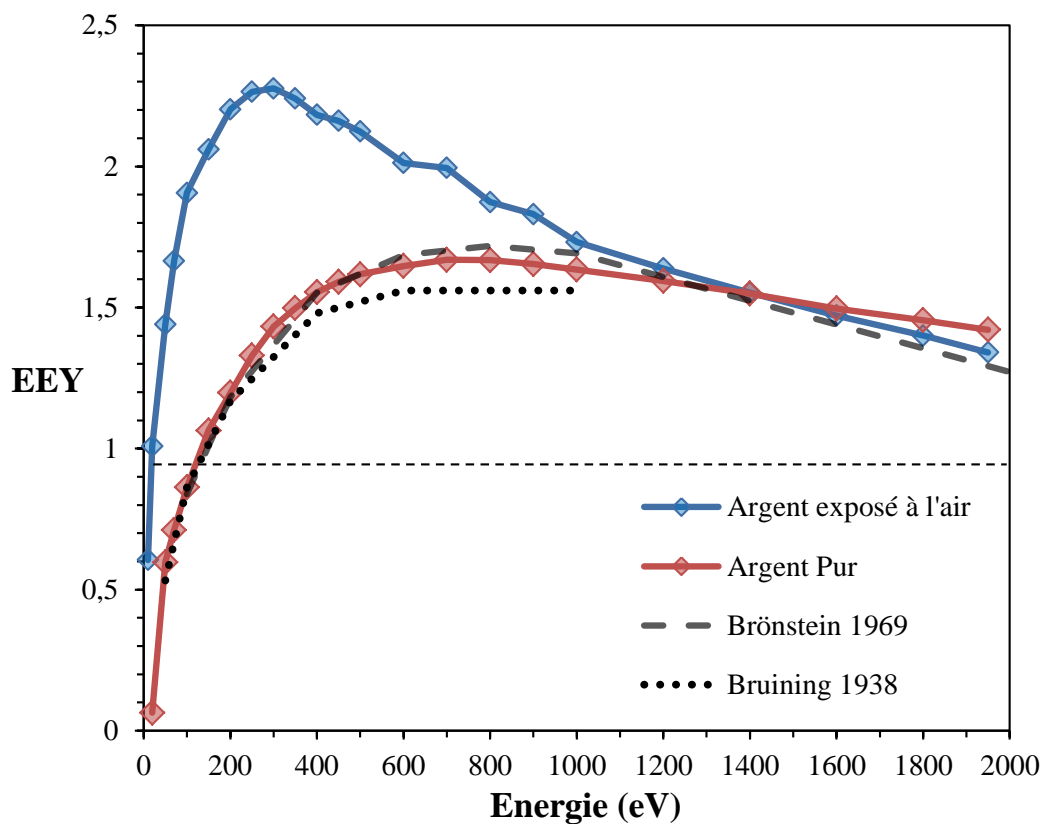


Figure 71. Comparaison du rendement d'émission à incidence normale de l'argent pur (nettoyé, étape n°14) avec la littérature, Brönstein [2]et Bruining [3]

Les mesures de rendement pour l'Argent 'pur' ont aussi été comparées à la littérature. Les mesures de Brönstein [2]et de Bruining [3] ont été réalisées sur de l'argent évaporé sous vide. Le rendement d'émission de l'argent pur de cette étude est très proche de celui obtenu par Brönstein malgré une divergence à partir de 1500 eV. Les rendements maximum sont de 1,72 à 800eV pour Brönstein et de 1,67 à 700eV dans le cadre de ce protocole. Les premiers

points de *cross-over* sont d'environ 145eV pour Brönstein et de 130eV dans le cadre de cette étude. En revanche les résultats de Bruining sont un peu plus éloignés mais toujours dans le même ordre de grandeur.

Les rendements d'émission de l'argent exposé à l'air et de l'argent pur sont représentés en fonction de l'angle d'incidence sur la Figure 72. Les valeurs du premier point de *cross-over*, du rendement maximum et de E_{\max} à l'état initial et final sont résumées dans le Tableau 3.

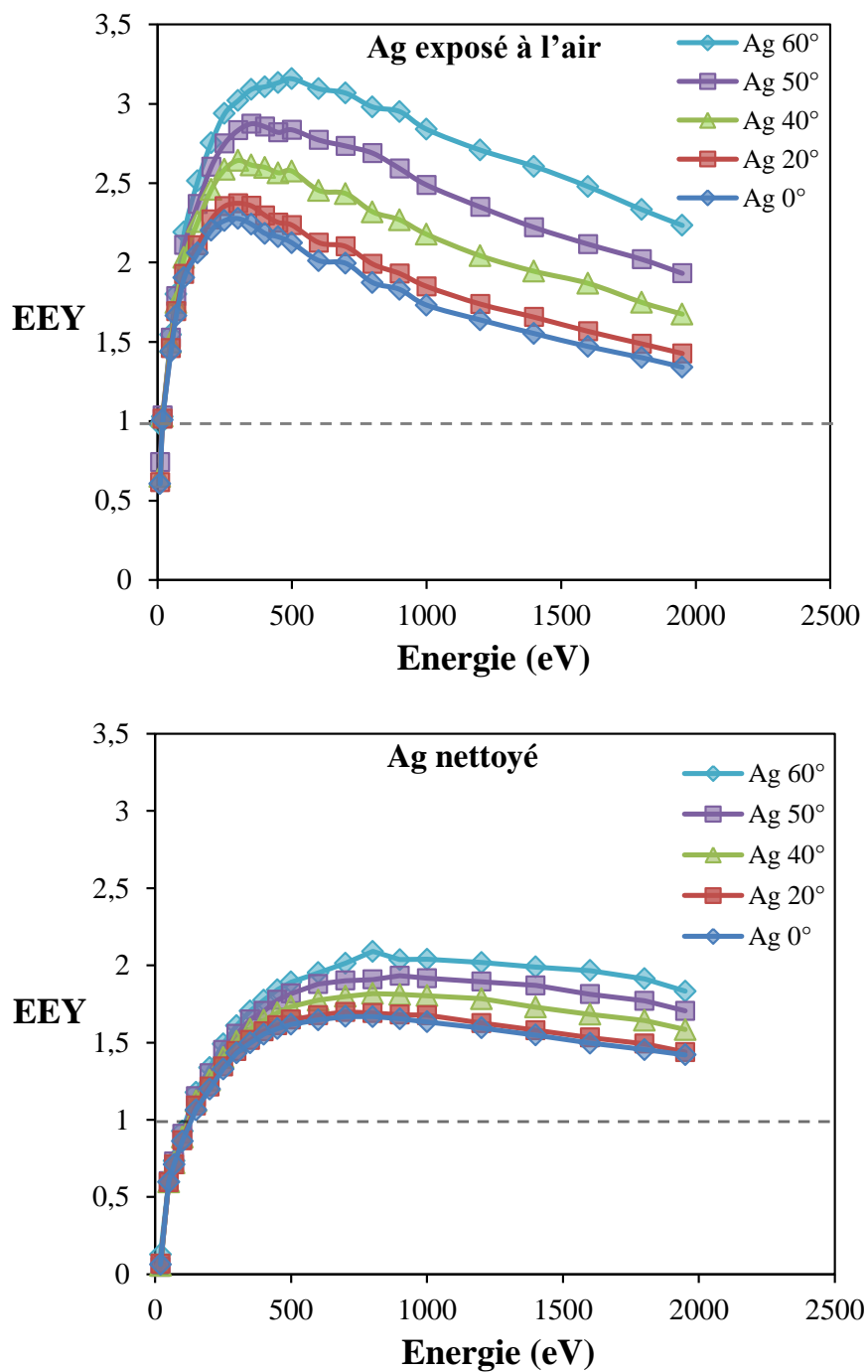


Figure 72 Rendement d'émission de l'échantillon d'argent exposé à l'air (état initial) et de l'argent pur (érosion n°14) en fonction de l'angle d'incidence.

Angle incidence (°)	0		20		40		50		60	
État de surface	Exposé à l'air	Pur	Exposé à l'air	Pur	Exposé à l'air	Pur	Exposé à l'air	Pur	Exposé à l'air	Pur
E_1	18	130	18	130	18	124	18	119	18	115
E_{\max}	300	700	300	700	300	800	350	900	500	1000
EEY_{\max}	2,26	1,67	2,35	1,67	2,64	1,82	2,87	1,81	3,15	2,03

Tableau 3. Valeur d' E_1 , E_{\max} et EEY_{\max} pour l'argent en fonction de l'angle d'incidence avant et après le protocole.

L'influence du bombardement ionique sur les rendements d'émission peut être mise en évidence par la dépendance du rendement d'émission en fonction de l'angle d'incidence. En effet, comme cela a été rappelé dans le chapitre I, malgré l'incidence normale d'un faisceau électronique, la topographie de la surface peut se traduire en un angle moyen d'incidence des électrons primaires, qui diffère de la normale à cause de la forme naturellement accidentée de la surface. Plus la surface est accidentée, plus cet angle d'incidence moyen est grand². Cela conduit à atténuer l'influence de l'angle d'incidence expérimental défini par l'angle entre le faisceau électronique et la normale à l'échantillon. L'influence de l'angle d'incidence sur le rendement maximum pour trois étapes du protocole est représentée sur la Figure 73. A chacune de ces trois étapes, le rendement maximum pour chaque angle d'incidence a été normalisé par rapport au de rendement maximum obtenu à incidence normale. La tendance qui se dégage de cette figure est que l'influence de l'angle d'incidence diminue avec le temps d'érosion. Par exemple, le rendement maximum pour un angle d'incidence de 60° pour l'argent exposé à l'air est de 1,39 fois le rendement maximum à incidence normale. Toujours pour un angle de 60° mais dans le cas de l'érosion n°7 ce ratio est passé à 1,31 et il n'est plus que de 1,25 pour l'argent pur (érosion n°14). Ceci est une indication que l'angle moyen d'incidence des électrons incidents augmente au fur et à mesure que les étapes d'érosion progressent.

² L'angle d'incidence est défini par rapport à la normale à la surface de l'échantillon

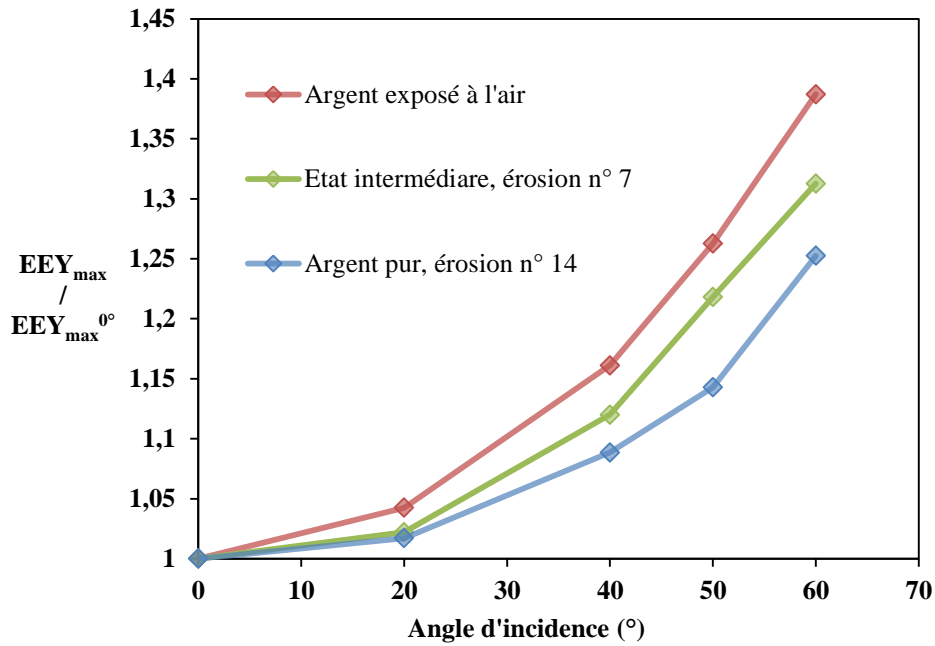


Figure 73. Influence de l'angle d'incidence sur le rendement maximum de l'argent à trois étapes du protocole.

Le bombardement ionique semble donc avoir un impact notable sur la topographie de surface de l'échantillon d'argent.

III.2.3. Influence de la topographie de la surface sur les rendements d'émission en fonction de l'angle d'incidence

Les modifications de la topographie de surface de l'échantillon d'argent détectées précédemment ont aussi un impact sur l'aspect visuel de l'échantillon. En effet l'échantillon initial présentait une surface proche du poli miroir avant application du protocole et cet aspect s'est peu à peu dégradé vers un aspect de plus en plus dépoli comme cela est visible sur la Figure 74. Les trois photographies ont été prises à trois étapes différentes du protocole. Après les étapes n°8 et n° 10, une partie seulement de l'échantillon est dépolie mais après l'étape n° 14 c'est toute la surface de l'échantillon qui est dépolie. Cela indique indirectement que le flux ionique incident n'est pas homogène sur l'axe perpendiculaire à l'axe de la canne. Il n'a malheureusement pas été mesuré sur cet axe à cause du manque de degré de liberté de la canne de manipulation.

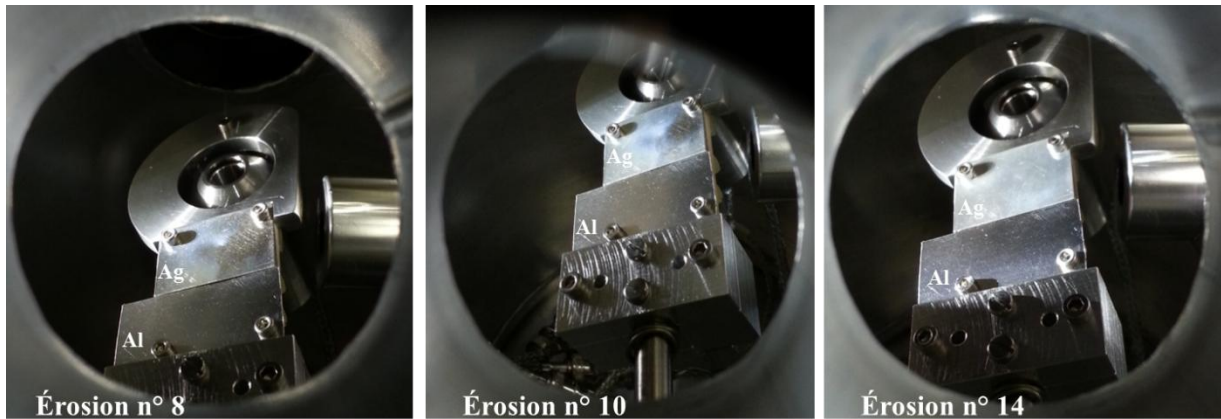


Figure 74. Evolution macroscopique (dépolissage) de la surface de l'échantillon d'argent au cours du protocole.

De nombreux auteurs ont observé des modifications de topographie de surface après bombardement ionique (Ogilvie [95], Albers [96]). Afin d'analyser ces modifications de topographie, des mesures de rugosité ont été réalisées sur l'échantillon d'argent avant et après la réalisation du protocole. La rugosité a été mesurée par interférométrie en lumière blanche. Les valeurs importantes extraites de ces mesures sont celles de la rugosité arithmétique moyenne (R_a) et celle du 'peak to valley' (PV). Une moyenne entre la hauteur des pics et le creux des vallées de la rugosité est déterminée. Cette moyenne peut se schématiser en une ligne passant entre le haut des pics et le creux des vallées de la rugosité. La R_a est l'écart moyen entre cette ligne, le haut des pics et le creux des vallées. La R_a donne une bonne approximation de la rugosité mais malheureusement elle ne fournit pas d'information sur la forme d'irrégularités à la surface. Cela signifie qu'avec une même R_a , la surface peut présenter des topographies différentes comme cela est représenté sur le schéma explicatif sur la Figure 75.

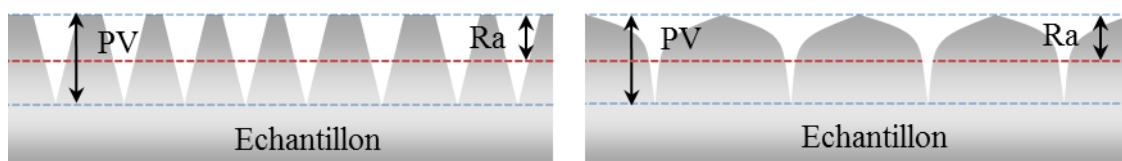


Figure 75. Schéma simpliste explicatif de la rugosité arithmétique (R_a) et du 'peak to valley' (PV)

Pour pallier à ce manque d'information, l'appareil de mesure de rugosité par interférométrie permet de transcrire ces mesures de rugosité en cliché topographique. Le PV quant à lui, correspond à la profondeur maximale entre la hauteur maximale d'un pic et le creux d'une vallée. Les valeurs de PV sont généralement bien plus grandes que celle de R_a et fluctuent aussi plus puisqu'elles sont souvent caractéristiques des défauts non représentatifs de la

rugosité moyenne et créés soit lors de l'usinage ou bien lors de la manipulation de l'échantillon.

Sur la Figure 76 est représentée la topographie en trois dimensions de l'échantillon d'argent avant le protocole d'érosion. Les principales sources de rugosité sont les stries d'usinage de l'échantillon. La Ra affichée pour cette mesure est de 0,117 μm . Trois zones de l'échantillon ont été sondées et la moyenne des rugosités arithmétique de ces mesures est de 0,143 μm . Une très bonne homogénéité de la rugosité dans ces trois zones a été obtenue.

La représentation topographique de la surface de l'échantillon après avoir suivi le protocole d'érosion confirme les modifications de topographie de surface engendrées par le bombardement ionique. Elle est représentée sur la Figure 77. Les stries régulières d'usinage ne sont plus visibles, remplacées par une multitude de pic disparates. En revanche les valeurs de Ra sont proches de celle obtenues avant le protocole d'érosion. Il en est de même pour les valeurs de PV. Il est important de noter que les valeurs de Ra sont dans les limites de résolution de l'appareil. Une variation significative serait de l'ordre de 0,1 μm .

Mesure	1	2	3	Moyenne
Ra (μm)	0,117	0,154	0,159	0,143
PV (μm)	3,997	4,976	3,126	4,033

Tableau 4. Valeur de Ra et de PV pour la face irradiée de l'échantillon d'argent avant le protocole d'érosion

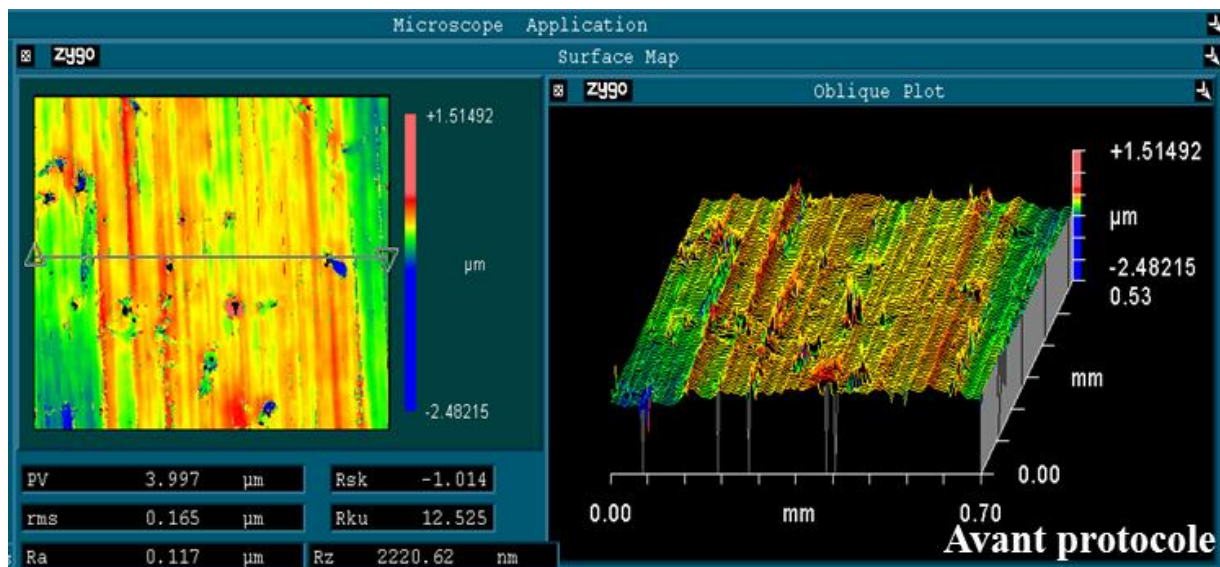


Figure 76. Mesure de rugosité par interférométrie sur l'échantillon d'argent avant érosion

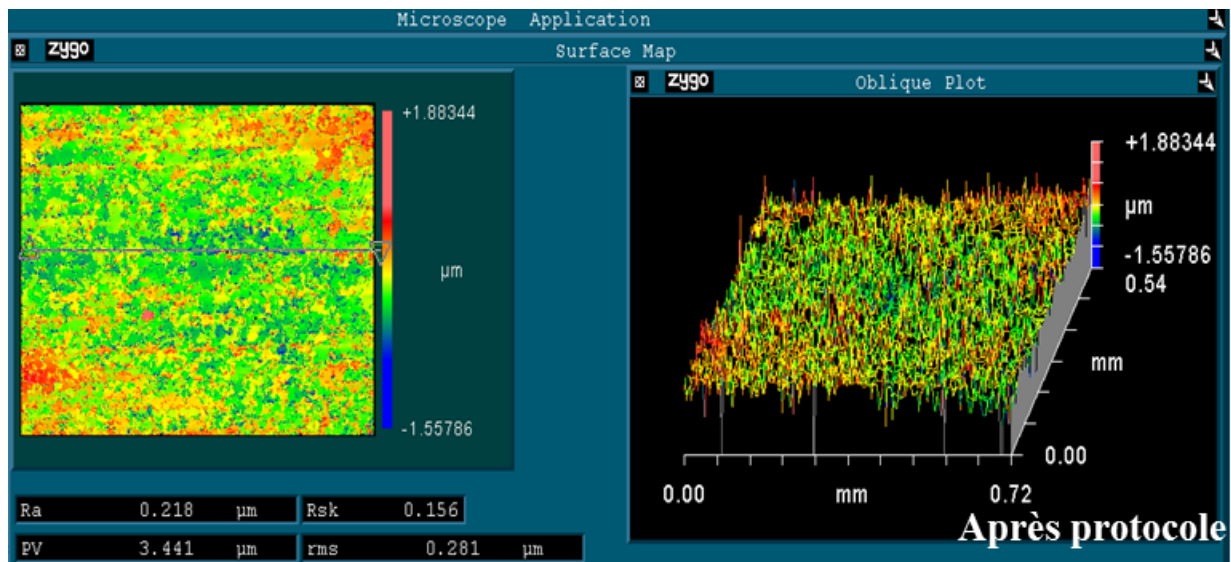


Figure 77. Mesure de rugosité par interférométrie sur l'échantillon d'argent après le protocole

Mesure	1	2	3	Moyenne
Ra (μm)	0,218	0,152	0,135	0,168
PV (μm)	3,44	2,98	3,66	3,36

Tableau 5. Valeur de Ra et de PV pour la face irradiée de l'échantillon d'argent après le protocole d'érosion

Afin de confirmer ces observations sur la modification de la topographie de surface de l'argent suite au protocole d'érosion, des clichés ont été réalisés par microscopie électronique à balayage (MEB). Malheureusement des clichés MEB de la face irradiée qui auraient fait référence n'ont pas été réalisés avant que l'échantillon subisse le protocole. La face arrière non irradiée a été alors considérée comme la référence étant donné les similitudes entre les topographies des deux faces avant bombardement ionique. En effet les mêmes stries d'usages ont été observées sur les représentations en trois dimensions de la topographie (non représentées) des deux faces de l'échantillon lors de la réalisation des mesures de rugosité. Leurs valeurs de Ra et PV étaient aussi proches.

Sur la Figure 78 sont représentés les clichés MEB en contraste topologique (SEI) des deux faces de l'échantillon d'argent, la face arrière non irradiée et la face avant irradiée. Sur la face arrière, les stries d'usinage se devinent à la verticale du cliché. Elles sont régulières et peu visible comparées aux différentes rayures profondes observables qui n'ont pas de direction préférentielle. La présence de ces rayures s'explique par le fait que la face arrière est la face sur laquelle l'échantillon repose. Elle a rencontré des corps susceptibles de la rayer lors des différentes manipulations de l'échantillon. La surface paraît plutôt lisse pour ce grossissement de 2500, hormis les différentes rayures. En revanche sur la face irradiée, la

surface apparaît beaucoup moins lisse avec de nombreux effet de bord. Quelques rayures sont là aussi discernables mais beaucoup plus adoucies que pour la face arrière. Des îlots de formes diverses et irrégulières ont remplacés les parties relativement planes observées avant érosion. Il ne fait aucun doute que le bombardement ionique est à l'origine du façonnage de cette rugosité en forme d'îlots très différents de la face arrière. Les stries d'usinage ne sont d'ailleurs plus visibles. Un schéma de la topographie de surface avant et après érosion ionique est représenté sur la Figure 79.

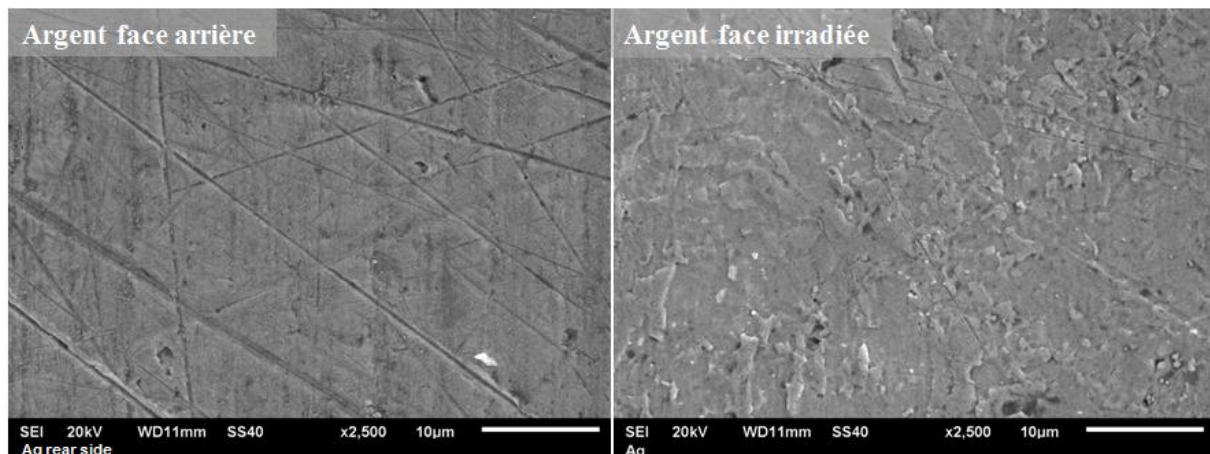


Figure 78. Clichés MEB de la face arrière de l'échantillon d'argent non irradiée et de la face irradiée.



Figure 79. Schéma de la topographie de la surface de l'échantillon d'argent avant et après le protocole d'érosion

Ces observations confirment les modifications de topographie de surface de l'échantillon d'argent lors du protocole d'érosion aussi observé lors des mesures de rugosité. La diminution de l'influence de l'angle d'incidence d'irradiation sur les rendements d'émission peut donc être reliée à ces modifications de surface et à l'augmentation de l'angle d'incidence moyen.

Une interrogation est alors soulevée sur l'influence de ces modifications sur le rendement d'émission à incidence normale. La comparaison entre le rendement d'émission de l'argent pur de cette étude et celui de mesuré par Brönstein [2] sur de l'argent évaporé sous vide a montré une grande similitude entre ces deux mesures. Pourtant, la rugosité de surface

des échantillons est de toute évidence différente compte tenu de la différence de méthode d'obtention de l'argent pur.

Les mesures de rendement ont été réalisées avec une polarisation de l'échantillon négative (-9V dans cette étude et un champ attracteur dans le cas de Brönstein [2]). Les électrons qui sont le plus susceptibles d'être recollectés de par la géométrie de la rugosité de l'échantillon sont les électrons avec l'énergie d'émission la plus faible. Sachant que ces électrons de faible énergie sont majoritaires dans la contribution au rendement d'émission comme cela a été illustré dans la partie II.2.6. La recollection de ces électrons peu énergétiques aurait pu être accentuée par l'augmentation de la rugosité de l'échantillon mais elle est au contraire annulée par la polarisation négative de l'échantillon comme cela est illustré sur la Figure 80.

L'influence de la rugosité sur les rendements d'émission avec un angle d'incidence normal à la surface est donc faible lorsque les mesures sont réalisées avec un échantillon polarisé négativement. Le facteur de forme de la rugosité générée par l'érosion ionique sur l'échantillon d'argent de cette étude ne conduit pas à une augmentation de la génération d'électrons secondaires puisque les rendements d'émission sont similaires à ceux réalisés par Brönstein [2].

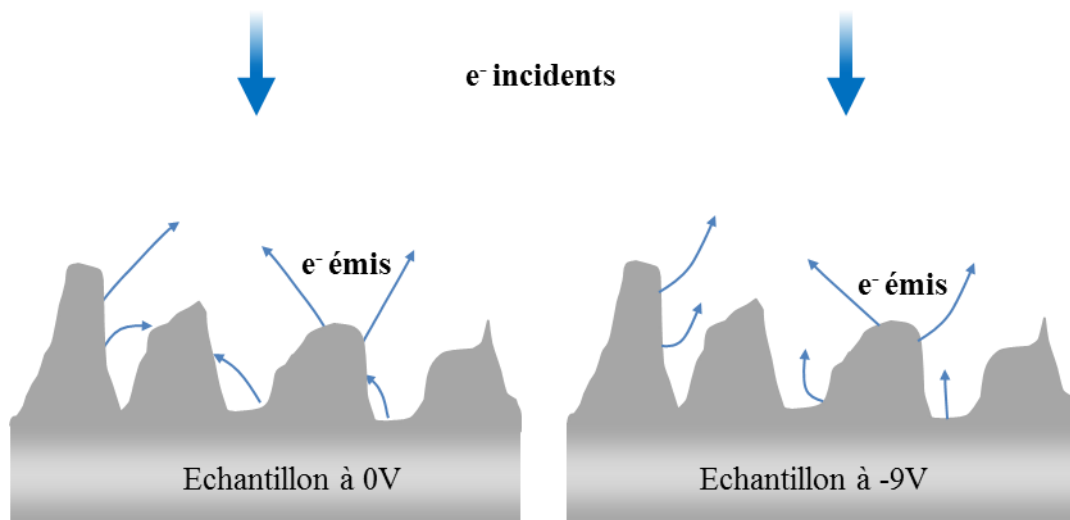


Figure 80. Schéma de comparaison sur l'effet de la polarisation de l'échantillon sur la recollection des électrons émis de faible énergie.

III.3. Spectre de pertes d'énergie

L'objectif a été d'observer l'influence de la contamination sur les interactions élémentaires détectées. Ces informations sur les interactions élémentaires observées

expérimentalement sont utiles pour le paramétrage de modèles de type Monte-Carlo comme OSMOSEE.

Les électrons incidents ont une énergie de 1980 eV. Cette énergie a été choisie afin que l'analyseur à électrons qui a une gamme de travail de 2 à 2000 eV puisse détecter les électrons les plus énergétiques compte tenu de la polarisation de -9,2 V de l'échantillon. De plus, ces réglages étaient déjà utilisés pour la réalisation des spectres Auger et a donc réduit le nombre de manipulations.

Les électrons rétrodiffusés inélastiques ont donc une énergie légèrement inférieure à 1980 eV, et ont une profondeur d'échappement estimée plus grande que celle des électrons secondaires. En revanche, la probabilité qu'ils subissent une interaction grandit avec la profondeur de pénétration. S'ils sont issus d'une plus grande profondeur, il peut être formulé l'hypothèse que ces électrons rétrodiffusés inélastiques seraient moins sensibles à la contamination de surface que ne le sont les électrons secondaires.

III.3.1. Évolution des spectres de perte d'énergie au cours du protocole

Les spectres de pertes d'énergie ont également été réalisés après chaque étape du protocole afin d'analyser leur évolution en fonction de l'état de surface du matériau. Il se dégage deux principales allures de spectre comme cela est visible sur la Figure 81 où les spectres sont normalisés par rapport à l'intensité du pic d'électrons rétrodiffusés élastiques et représentés pour une énergie incidente de 1980 eV. Les spectres de l'état initial jusqu'à l'étape d'érosion n°9 forment un premier groupe de spectres très semblables à celui de l'échantillon initial. La Figure 82 représente les spectres de pertes d'énergie après 3 étapes du protocole ; état initial, intermédiaire et final. Des pics à 3,3eV, 7,2eV et 24eV sont présents. Sur la Figure 81, les spectres n'évoluent que très peu jusqu'à la 9^{ème} étape; seul le pic à 7,2eV devient très faible après l'étape d'érosion n°1.

Après l'étape n°10, l'allure des spectres devient très proche de celle du spectre correspondant à l'argent pur. Des pic à 3,7eV ; 7,9eV ; 17,6eV ; 25eV et 33,7eV apparaissent. Le pic initialement à 3,3eV s'est brusquement décalé à 3,7eV et son intensité a fortement augmenté comme cela est visible sur la Figure 82. Le fait que ce pic ne se soit pas décalé progressivement jusqu'à l'étape 9, alors que l'épaisseur de la couche de contamination diminuait progressivement, laisse à penser qu'il est caractéristique de la couche de contaminant et non de l'argent sous-jacent. De plus, il disparaît ou alors est masqué par l'apparition du pic à 3,7eV, correspondant à l'excitation d'un plasmon de surface de l'argent pur (Pattinson [97] Went [98] Werner [99]), après une étape d'érosion durant laquelle une

grande quantité de contamination a été éliminée (érosion n°10). Le pic à 7,2 est quant à lui identifié comme la manifestation de l'excitation d'un plasmon de volume (Werner [99] Hoflund [46]). L'origine physique des pics à 17,6 ; 25,1 et 33,7eV n'est pas clairement identifiée dans la littérature. Le pic à 25,1 eV pourrait être une excitation de plasmon [97] dont le nombre d'électrons du collectif serait différent du plasmon de surface à 7,2eV. Le pic à 33,7eV serait quant à lui la manifestation d'une transition inter-bande (N_1-N_2).

Il est à noter que le pic artefact avec une perte d'énergie de 2eV, identifié lors de la calibration du canon, n'est pas visible sur les spectres de perte d'énergie.

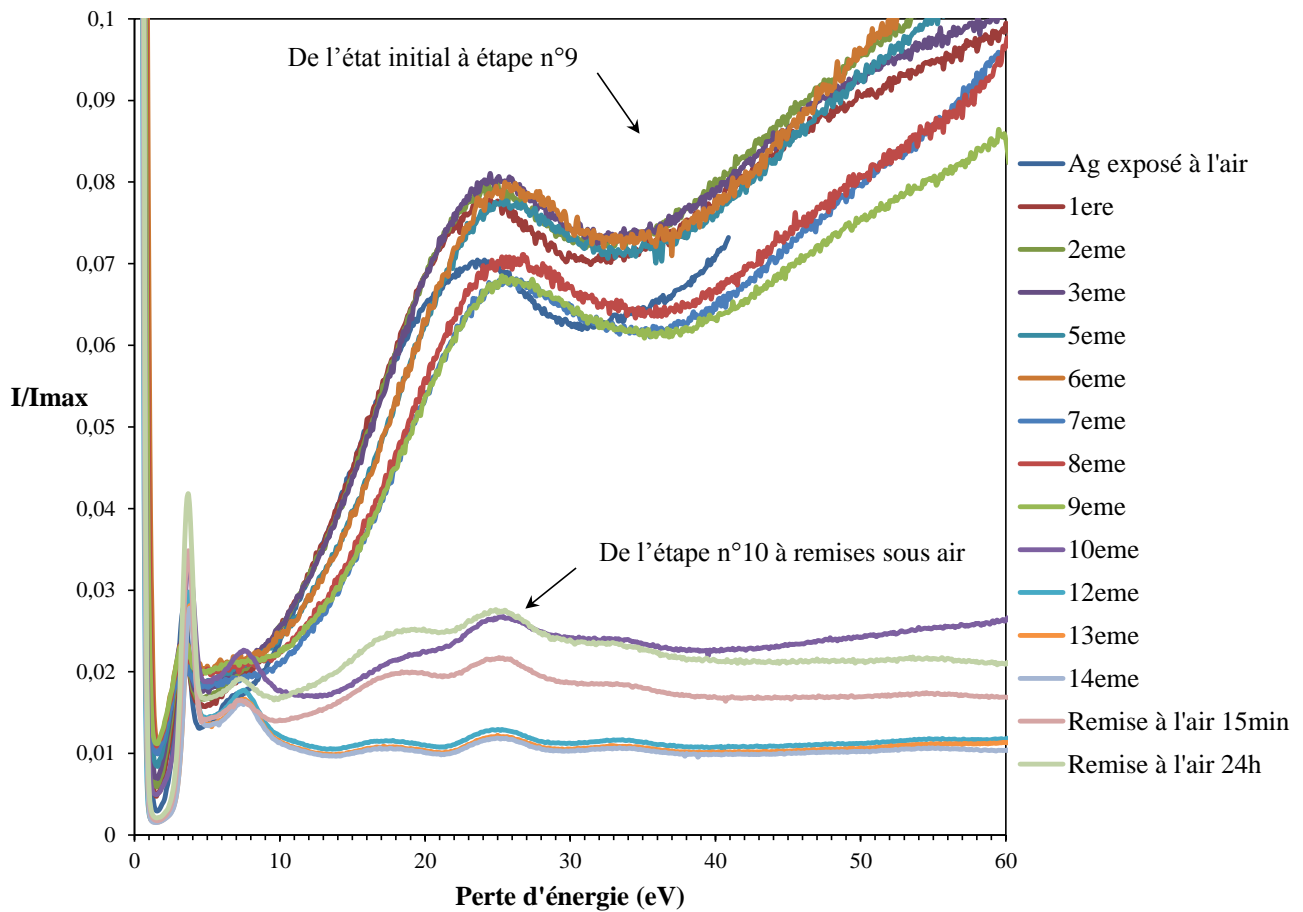


Figure 81. Évolution des spectres de perte d'énergie au cours du protocole. Chaque spectre est normalisé par rapport à l'intensité maximale du pic d'électrons rétrodiffusés élastiques.

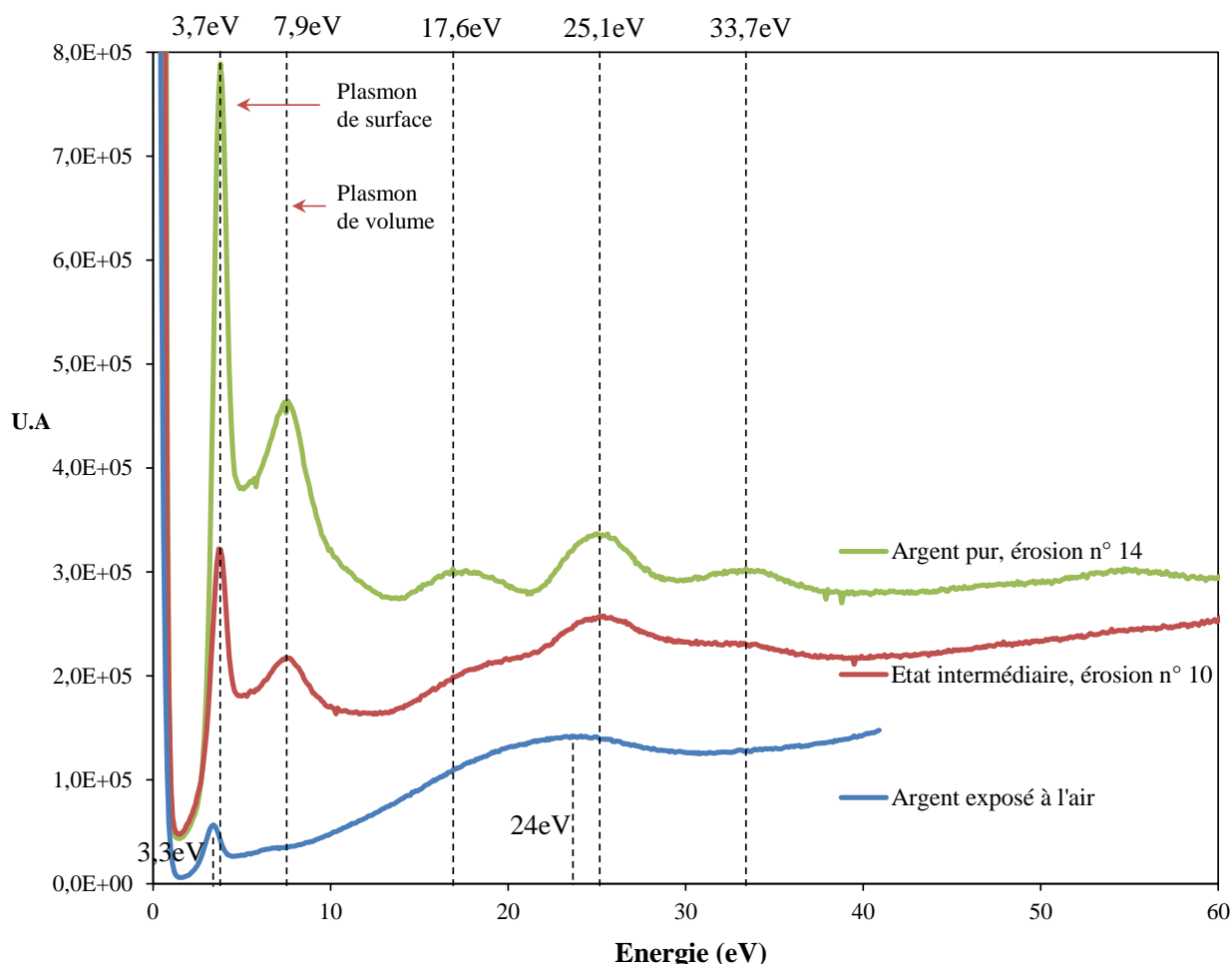


Figure 82. Evolution du spectre de pertes d'énergie d'Ag pour trois étapes du protocole.
 $E=1989\text{eV}$. Spectres bruts

III.3.2. Comparaison des spectres d'émission avec la littérature

A l'état initial, il a été identifié que l'allure du spectre de perte d'énergie est très différente de celle du spectre de l'argent pur. Cela laisse à penser que ces électrons rétrodiffusés inélastiques sont caractéristiques de la couche de contamination naturelle plutôt que du substrat, et notamment de la couche de composés carbonés, tout comme le sont les rendements d'émission. Cette hypothèse est appuyée par les fortes similitudes existantes entre le spectre de perte d'énergie de l'échantillon à l'état initial et ceux réalisés par Kulik [100] et Richter [101] ou encore Fink [102] sur des échantillons à la surface desquels différentes natures de composés carbonés ont été déposées par évaporation sous vide. Ces spectres sont représentés sur la Figure 83. Les espèces carbonées représentées sont par exemple le diamant, le graphite et des espèces carbonées évaporées 'e-C', chimiquement désordonnées dans le cas de Kulik [100]. Dans le cas de Richter les espèces carbonées choisies sont par exemple du graphite pyrolytique pour C(1), du graphite polycristallin pour C(2). Les ressemblances sont les plus nettes lorsque les espèces carbonées déposées sont sous forme amorphe et

chimiquement désordonnées comme la courbe 'C(4)-film' dans le cas Richter et la courbe 'e-C' dans le cas de Kulik. Ces espèces se rapprochent donc de la nature des contaminants de carbone qui se déposent naturellement à la surface qui sont des résidus d'hydrocarbure à chaîne polymérique courtes et donc non organisées. Le pic à 24 eV est présent ainsi que le pic autour de 7,2eV dans le cas des espèces carbonées non organisées chimiquement.

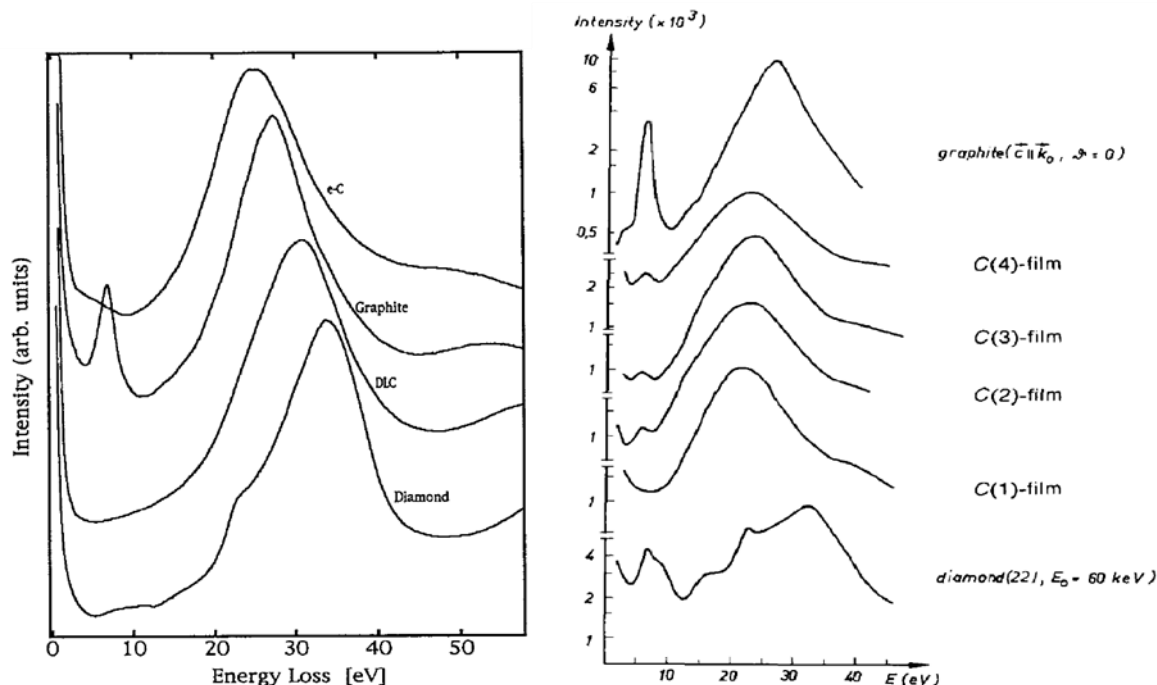


Figure 83. Spectre EELS sur diverses espèces carbonées. à gauche Kulik [100], à droite Richter [101]

Ce pic à 24eV semble être un réel indicateur de la présence de carbone à la surface. Sur la Figure 84 sont représentés les spectres de perte d'énergie pour les étapes d'érosion n° 10, 12, 13, 14 et pour les remises à l'air de 15min et 24h. Elles correspondent aux étapes pour lesquelles l'argent est très présent à la surface (voir Figure 58) et peu de contaminants sont présents. Ces spectres sont normalisés par rapport à l'intensité du pic caractéristique de l'excitation du plasmon de surface (env. 3,7eV). Ils permettent de mettre en évidence la différence entre les spectres réalisés sur l'échantillon nettoyé (étape n° 12, 13 et 14) qui ont une allure extrêmement proche les uns des autres, et les spectres réalisés sur l'échantillon dont la surface est en partie composée de composants carboné ; soit reliquats de l'état initial (étape n° 10) soit nouvellement déposés (remises à l'air de 15min et 24h). En effet, dans les cas où la surface de l'échantillon contient des composés carbonés, l'intensité du fond continu sous les pics à 17,6eV, 25,1eV et 33,7eV augmente. Cela est probablement lié à l'accroissement du pic à 24eV visible sur les spectres de Kulik et Richter et sur le spectre de l'échantillon d'argent à l'état initial.

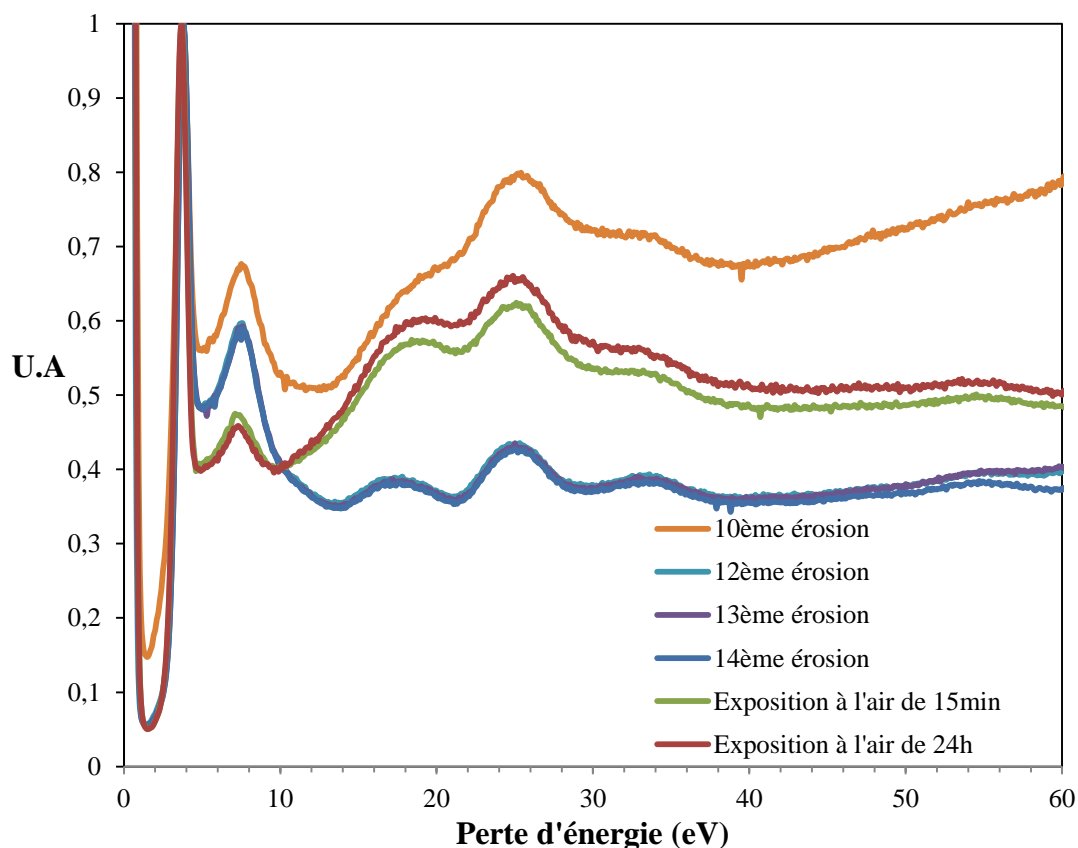


Figure 84. Spectres de pertes d'énergie normalisés par rapport au pic de plasmon de surface (3,7eV) pour les étapes n° 10, 12, 13, 14 et de remise sous air.

Le spectre de pertes d'énergie réalisé sur l'échantillon d'argent considéré comme nettoyé (étape n°14) est en très bon accord avec les spectres réalisés par Werner [103] et Hoflund [46] sur de l'argent pur. Les valeurs de l'énergie de chaque pic sont résumées dans le Tableau 6.

Valeur pic expérience	3,7	7,9	17,6	25,1	33,7
Hoflund[46]	3,8	7,4	17	25	33
Werner[103]	3,8	7,8	17,5	25,3	32
Werner[104]	3,7	8	17,4	24	31,5

Tableau 6. Comparaison des valeurs de pic en perte d'énergie (eV) de l'argent nettoyé avec les résultats de la littérature

III.3.3. Evolution du flux et de l'intensité du pic d'électrons rétrodiffusés élastiques

Il paraît clair d'après la Figure 82 que le nombre d'électrons rétrodiffusés augmente au cours du protocole pour l'échantillon d'argent. Le nombre d'électrons rétrodiffusés mesurés par l'analyseur dépend du rendement de rétrodiffusion du matériau mais aussi du flux incident. Afin de décorrélérer l'influence de ces deux paramètres au cours du protocole, l'intensité du pic d'électrons rétrodiffusés élastiques ainsi que le flux incident seront comparés.

Pour cela, il est d'abord nécessaire d'analyser les différentes évolutions du flux électronique délivré par le canon avec les mêmes paramètres expérimentaux au cours du protocole. Ces évolutions sont représentées sur la Figure 85. La valeur du flux est normalisée par rapport à la valeur du flux à l'état initial. Le flux représenté est mesuré pour une énergie de 1200eV et enregistré lors des mesures de rendements à deux énergies (300 et 1200 eV). Il est à noter que ces évolutions peuvent être corrélées aux évolutions des conditions expérimentales. Après la première érosion, le flux a augmenté de 28% par rapport au flux à l'état initial. Cette augmentation peut être expliquée par le délai de 1 mois qui s'est écoulé entre ces deux mesures. La cathode du canon a donc passé un mois de plus sous ultravide, ce qui a conduit à la désorption plus importante de molécules à sa surface améliorant son état de propreté. Il paraîtrait alors logique que le flux continue d'augmenter jusqu'à atteindre un maximum lorsque le filament soit totalement propre. Or, le flux diminue ensuite entre les étapes n°1 et 7. L'hypothèse qui peut être formulée est qu'au cours de ces 7 premières étapes d'érosion les espèces décapées de la surface de l'échantillon (contaminants) se sont déposées dans l'enceinte et notamment à l'intérieur du canon. Cette hypothèse est confortée par le fait qu'après ces 7 premières étapes d'érosion, une majorité des contaminants ont été décapés de la surface de l'échantillon (d'après les spectres Auger) et lors des étapes suivantes, une quantité moindre de contaminants est arrachée de l'échantillon et est donc susceptible de se déposer dans l'enceinte. Il s'en suit donc une augmentation du flux qui atteint un maximum lorsque l'échantillon est considéré comme propre. Les remises à l'air de 15 min et de 24h puis la mise sous vide statique à 1 mbar conduisent à une nette diminution du flux lié à la redéposition de contaminants sur le filament du canon.

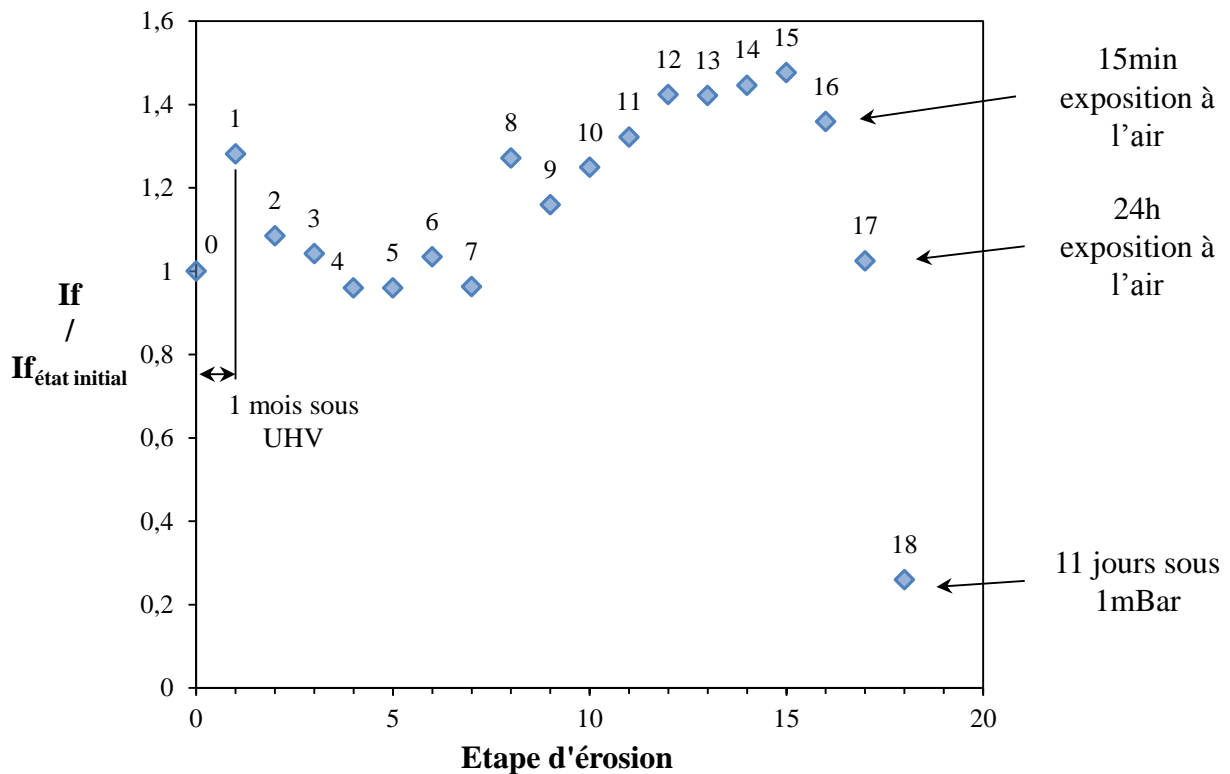


Figure 85. Evolution du flux en fonction des étapes du protocole. Etape n°0 : état initial, étape n°1 à 15 : étape d'érosion ; étape n°16: 15min d'exposition à l'air ; étape n°17 24h d'exposition à l'air ; étape n°18 : 11jours à 1mbar.

Bien que les spectres de pertes d'énergie aient été réalisés avec une énergie de 1980eV, les flux électroniques pour une énergie de 1200eV et de 1980eV sont très proches comme le montre la représentation du flux électronique en fonction de l'énergie du canon sur la Figure 86. En effet le flux reste stable à partir d'une énergie de 700eV. Les points entre 300 et 600eV sont en décalage avec l'allure de la courbe. Cela est dû à une modification du paramètre de focus du canon. En effet dans cette gamme d'énergie il a été nécessaire de modifier le focus du canon, qui influence beaucoup le flux, afin de réussir à focaliser correctement le faisceau électronique sur la cible.

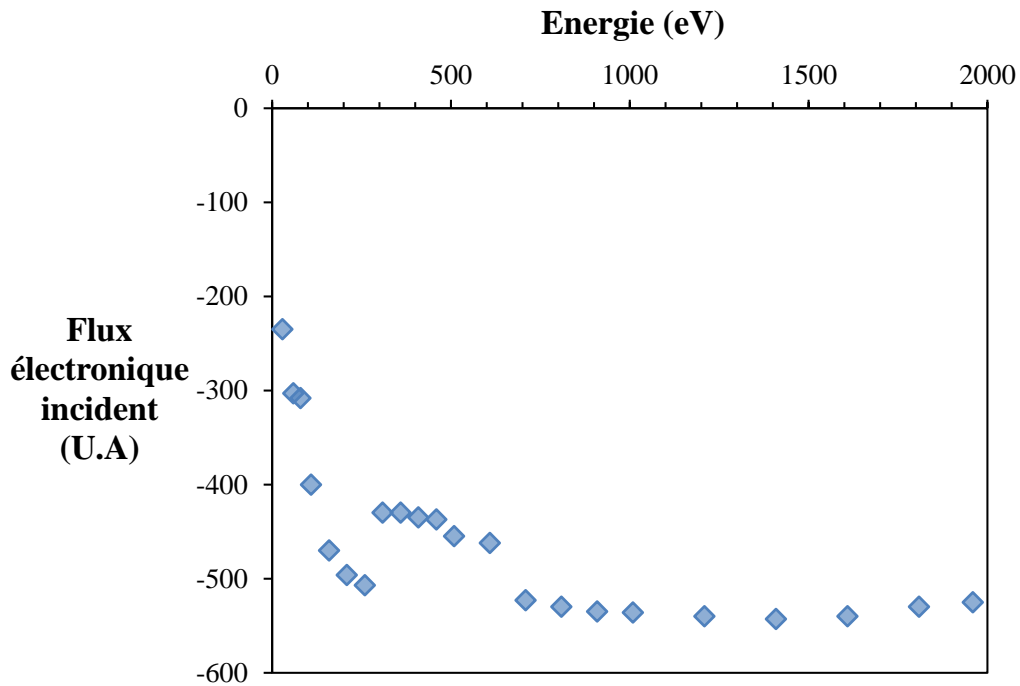


Figure 86. Flux électronique délivré par le canon en fonction de l'énergie

Afin de comparer les évolutions du flux à 1200eV et l'intensité du pic d'électrons rétrodiffusés élastiques, leurs valeurs de flux au cours du protocole sont normalisées par rapport à leur valeur à l'état initial. Elles sont représentées sur la Figure 87. En effet le flux incident est multiplié par 1,45 après la 14^{ème} érosion, alors que l'intensité du pic d'électrons rétrodiffusés a lui augmenté d'un facteur 14. Cette augmentation est due au fait que pour cette étape, le spectre est réalisé sur l'argent nettoyé qui présente un rendement de rétrodiffusion bien supérieur à l'échantillon contaminé. Les fluctuations du flux ont donc un effet de second ordre sur l'intensité du pic d'électrons rétrodiffusés élastiques. Le rendement de rétrodiffusion est prépondérant sur les intensités mesurées.

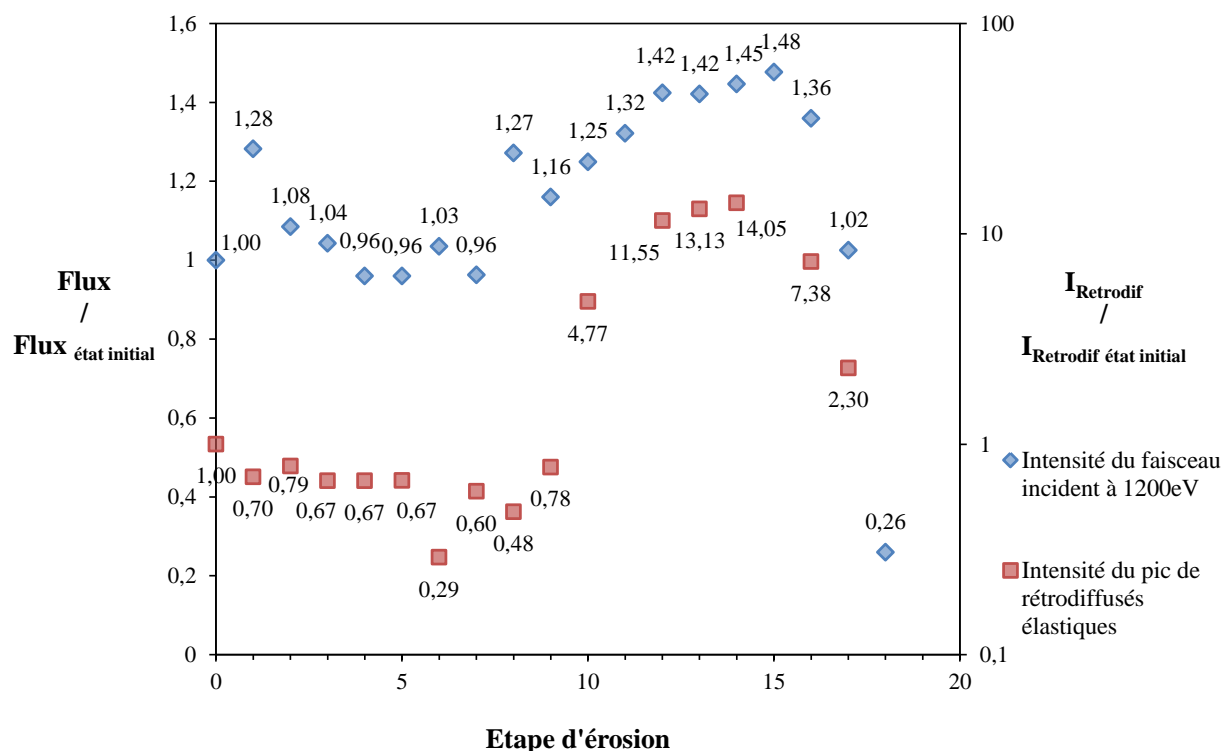


Figure 87. Evolution du flux ainsi que de l'intensité du pic d'électrons rétrodiffusés en fonction des étapes du protocole. Etape n°0 : état initial, étape n°1 à 15 : étapes d'érosion ; étape n° 16: 15min d'exposition à l'air ; étape n°17 24h d'exposition à l'air ; étape n°18 : 11 jours à 1mbar

III.3.4. Synthèse

Les mesures de spectres de perte d'énergie ont permis d'identifier certaines interactions élémentaires électron-électrons, comme les excitations de plasmons de volume et de surface, et leurs évolutions en fonction de la contamination déposée à la surface de l'échantillon d'argent. Les spectres ont permis de mettre en évidence que les électrons rétrodiffusés par l'échantillon d'argent contaminé s'échappant du matériau semblent principalement issus de la couche de contamination. Les spectres de pertes d'énergie de l'échantillon contaminé sont très proches de ceux acquis sur des échantillons dont la surface est composée d'espèces carbonées peu organisées.

III.4. Spectres d'émission électronique

Les spectres d'émission ont été réalisés sur une large gamme d'énergie en se focalisant sur le pic d'électrons secondaires ainsi que sur le pic de rétrodiffusés élastiques. L'objectif

était d'observer de possibles modifications soit de forme de pic, soit de déplacement en énergie des pics en fonction de l'état de surface des échantillons.

Les spectres aux énergies de 5, 10, 15, 20, 30, 40 et 50 eV acquis sur l'argent nettoyé (étape n°14) sont représentés sur la Figure 88. Le décalage de 9,2 V lié à la polarisation de l'échantillon a été supprimé numériquement. Cette représentation met en évidence la non-linéarité de l'évolution de l'intensité du pic d'électrons rétrodiffusés élastiques détectés lorsque l'énergie incidente augmente. Ces évolutions ne sont donc pas proportionnelles à l'évolution de l'intensité du faisceau électronique qui augmente de façon quasi linéaire sur la gamme de 5 à 300 eV comme précisé sur la Figure 86. Les réglages de l'analyseur étant restés identiques ne sont pas non plus responsable de ces fluctuations. Elles peuvent s'expliquer par l'influence de deux facteurs. Le premier pourrait être lié à la physique d'émission de ces électrons. Le libre parcours moyen des électrons dans l'argent subit une inflexion pour une énergie inférieure à environ 50 eV comme illustré sur la Figure 6. Le libre parcours moyen des électrons augmente drastiquement en-deçà de cette énergie car la probabilité pour ces électrons d'interagir avec la matière devient faible (lié à leur faible énergie). Une augmentation du nombre d'électrons rétrodiffusés élastique est donc attendue lorsque l'énergie de ces électrons est inférieure à 50eV. Cependant les différences d'intensité observées entre les pics d'électrons rétrodiffusés élastiques aux différentes énergies sont trop importantes pour que ce facteur soit retenu. Le second facteur peut être expérimental en excluant l'implication de l'intensité du faisceau et des réglages de l'analyseur mentionnés ci-dessus. L'acquisition des spectres d'émission est très sensible à la distance et à l'angle existant entre l'entrée de l'analyseur et la zone d'émission des électrons détectés. En effet, une modification de la localisation de l'impact du faisceau incident peut conduire à une baisse ou une augmentation importante du nombre d'électrons collectés par l'analyseur. Il est donc difficile voire incorrect d'essayer d'interpréter les évolutions des intensités des différents pics observés compte tenu de la précision de focalisation du canon à électrons. En revanche, le ratio entre le nombre d'électrons secondaires et le nombre d'électrons rétrodiffusés peut être qualitativement analysé en supposant que les distributions angulaires des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés sont isotropes. En effet, si les distributions angulaires des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés élastiques étaient différentes, l'analyseur pourrait collecter plus d'électrons secondaires que rétrodiffusés ou inversement et l'analyse du ratio entre ces deux types d'électrons serait erroné. Les travaux de Roupie [20][19] ont montré d'après les simulations numériques la relative isotropie de la distribution angulaire des électrons secondaires émis pour une faible énergie d'incidence. Il a aussi montré que la distribution angulaire des électrons rétrodiffusés élastiques n'est pas

isotrope. Cette anisotropie s'accroît avec l'augmentation de l'énergie incidente et avec l'augmentation de l'angle d'incidence. Cependant lors de l'acquisition des spectres d'émission l'angle entre le canon à électrons et la normale de l'échantillon ainsi qu'entre l'analyseur et l'échantillon a été fixé à 22,5°. Cela induit une relative isotropie des distributions angulaires des électrons secondaires et rétrodiffusés élastiques et inélastiques émis. De plus, les énergies pour lesquelles ont été acquis ces spectres d'émission avec l'intégralité du spectre (du pic des électrons secondaires jusqu'au pic d'électrons rétrodiffusés élastiques) sont comprises entre 5 et 50 eV ce qui n'induit pas de modification de l'isotropie de la distribution angulaire d'après les calculs de Roupie [19]

Il aurait été intéressant de déterminer ces distributions angulaires expérimentalement car peu de données sont disponibles. Malheureusement, il est nécessaire pour cela de pouvoir fixer l'angle entre le canon à électron et l'échantillon tout en effectuant un balayage à 180° avec une cage de Faraday comme a procédé Soum [17]. Ceci est techniquement complexe à développer.

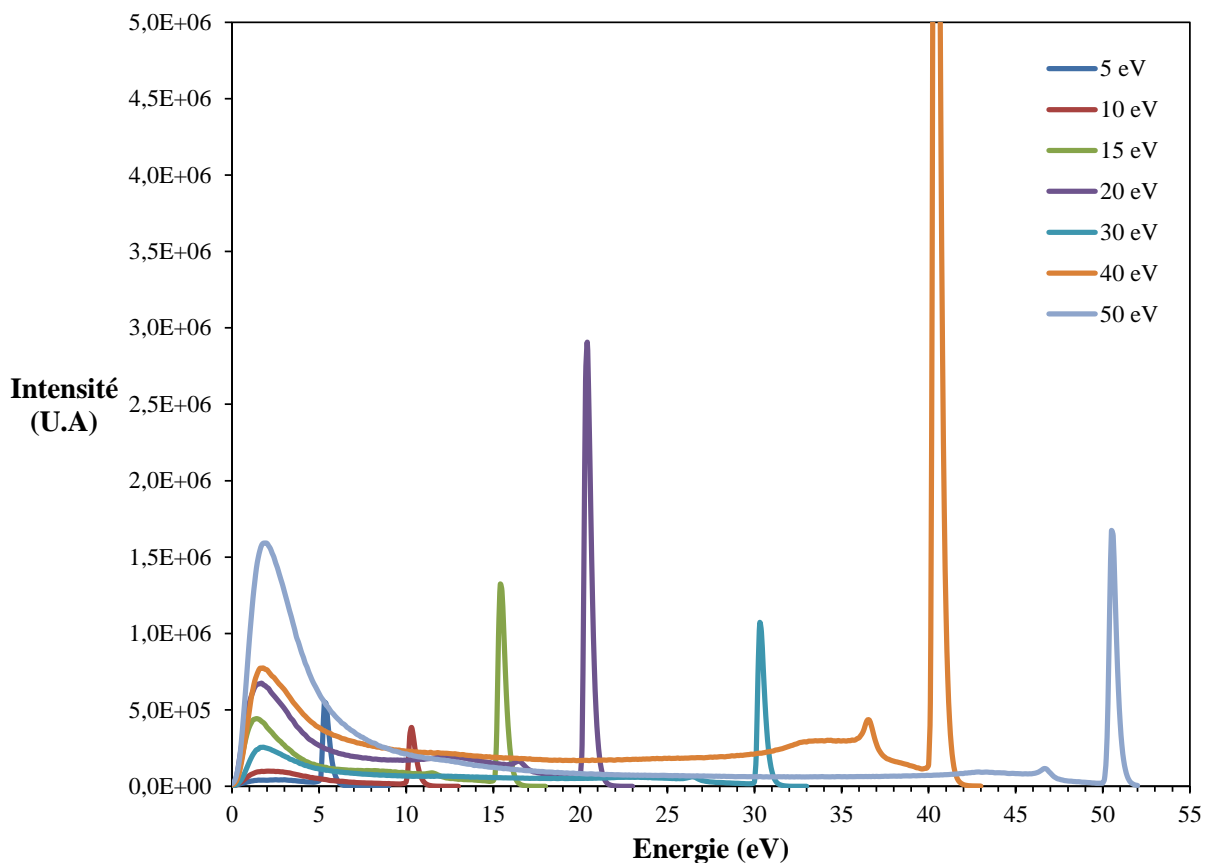


Figure 88. Spectres d'émission pour des énergies de 5, 10, 15, 20, 30, 40 et 50 eV sur l'échantillon d'argent nettoyé (érosion n°14)

Sur la Figure 89 sont représentés les spectres d'émission pour trois étapes du protocole et pour une énergie incidente de 20 eV. Les spectres sont normalisés par rapport à l'intensité

du pic d'électrons rétrodiffusés élastiques. En considérant arbitrairement que les électrons possédant une énergie supérieure à 13 eV dans le cas de ces 3 spectres sont des électrons rétrodiffusés inélastiques. Alors, une augmentation du nombre d'électrons rétrodiffusés inélastiques est observée au cours du protocole. Cette augmentation est observée sur tous les spectres à partir de l'énergie de 15 eV. Cette tendance a déjà été observée lors de la présentation des spectres de pertes d'énergie pour des énergies incidentes plus élevées (1980 eV). Pour les énergies de 5 et 10 eV il est impossible de discerner les électrons secondaires des électrons rétrodiffusés inélastiques. Il est intéressant de remarquer que le nettoyage progressif de l'échantillon conduit aussi à l'apparition des pics en pertes d'énergie caractéristiques de l'excitation d'un plasmon de surface de l'argent (3,7 eV) sur l'échantillon nettoyé. Le ratio entre nombre d'électrons secondaires et le nombre d'électrons rétrodiffusés élastiques augmente au profit des électrons rétrodiffusés compte tenu de la diminution de l'intensité du pic des électrons secondaires au cours du protocole. L'augmentation du nombre d'électrons rétrodiffusés qu'ils soient élastiques ou inélastiques est liée à l'élimination de la couche de contamination qui est composés majoritairement d'éléments légers comme le carbone ($Z=6$), l'oxygène ($Z=8$) et hydrogène ($Z=1$) au profit de l'argent ($Z=47$).

Le maximum du pic d'électrons secondaires se déplace légèrement vers les basses énergies. Il est situé à environ 3 eV à l'état initial puis 2,6eV après la septième érosion et à 1,6eV pour l'échantillon nettoyé. Ceci indique un changement dans la distribution des électrons émis. Les électrons secondaires émis lorsque l'échantillon est recouvert de contamination n'ont pas la même distribution énergétique que les électrons secondaires émis à partir de l'argent pur. Il est possible que ce décalage soit en partie lié à une évolution de travail de sortie de l'échantillon. Cette tendance est observée sur les spectres d'émission à toutes les énergies choisies pour ce protocole.

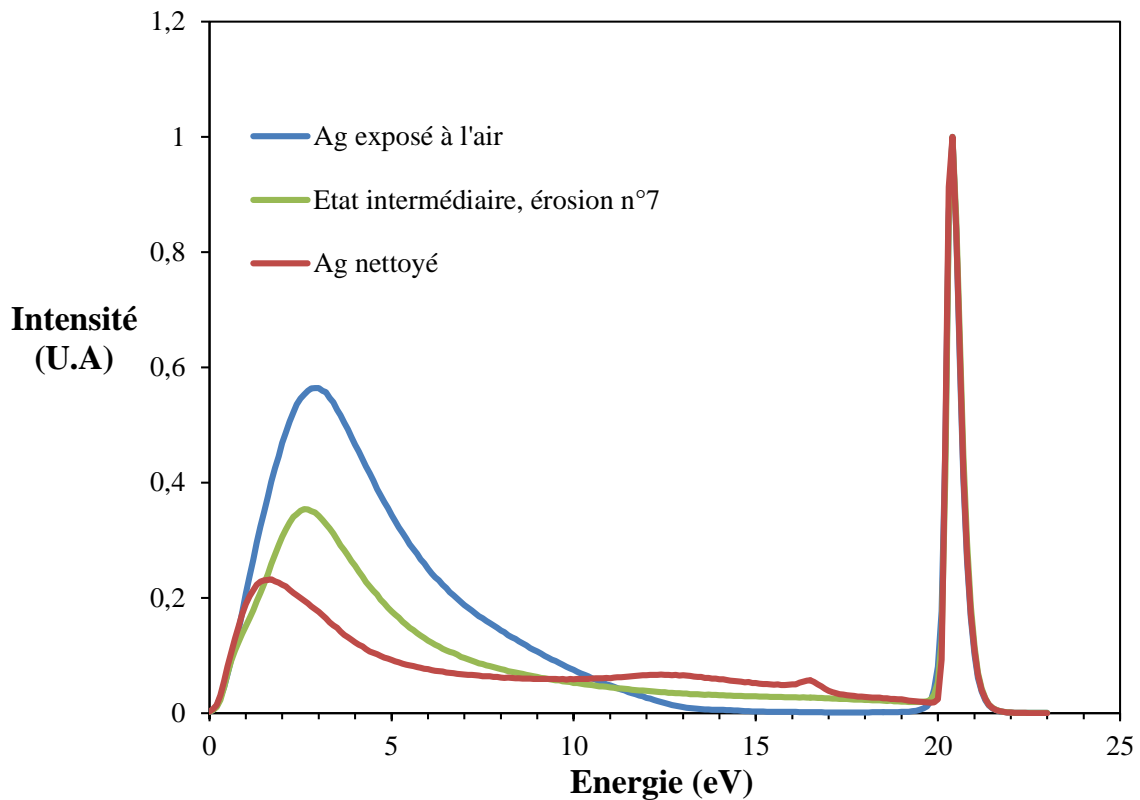


Figure 89. Spectres d'émission pour une énergie des électrons incidents de 20eV (à la surface de l'échantillon) à trois étapes du protocole.

Bien que tous les spectres d'émission aient été acquis avec des réglages identiques, permettant ainsi d'observer leurs évolutions de manière relative, leur analyse reste cependant difficile. En effet, certaines évolutions de spectre restent probablement liées à des facteurs expérimentaux et ne sont donc pas d'origine physique. Un exemple est illustré sur la Figure 90, avec un spectre réalisé pour une énergie de 130eV dont la distribution en énergie des électrons secondaires présente un double pic au niveau de son maximum. Ceci est probablement lié à un phénomène de saturation de l'analyseur à électrons. Le décalage du début du spectre vers des énergies inférieures à zéro est aussi d'origine instrumentale.

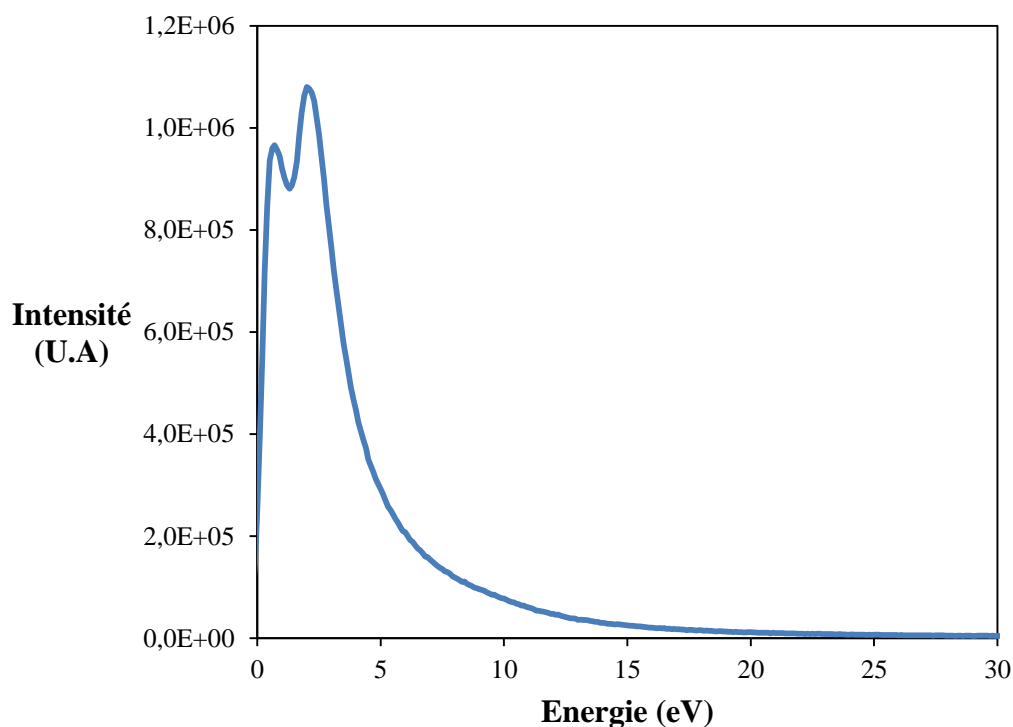


Figure 90. Spectre d'émission électronique de l'argent nettoyé sous une énergie incidente de 130eV

III.5. Synthèse

Dans ce chapitre, l'évolution des propriétés d'émission d'un échantillon d'argent polycristallin exposé à l'air a été analysée en fonction de son état de contamination. L'influence prépondérante de cette couche de contamination sur ses propriétés d'émission a été mise en évidence par le protocole expérimental mis en œuvre. Une légère modification de la composition de la surface telle que l'élimination de la fine couche d'eau ou bien l'activation de la surface de l'échantillon par le bombardement ionique conduit à des évolutions très importantes du rendement d'émission en fonction de la profondeur irradiée. L'élimination de la couche d'eau adsorbée à la surface ainsi que l'élimination progressive de la couche de composés carbonés conduit à une diminution de près de 50% du rendement d'émission par rapport au rendement de l'argent exposé à l'air. Plusieurs phénomènes tels que la réorganisation de chaînes organiques sont à l'origine de fluctuations du rendement d'émission entre les étapes de décapage ionique malgré les conditions de mesure sous ultravide. En revanche lorsque l'échantillon d'argent est considéré comme nettoyé ces fluctuations de rendement sont très faibles.

Les spectres de pertes d'énergie se focalisent sur les électrons rétrodiffusés inélastiques proche du pic élastique. L'évolution de ces spectres montre que les pertes

d'énergie correspondant à des interactions électron-électron sont caractéristiques de la composition de l'extrême surface. Les spectres acquis sur l'argent exposé à l'air sont globalement proches de spectres acquis sur des échantillons composés de carbone chimiquement peu organisés. Lorsque la surface de l'échantillon d'argent ne contient plus de contaminants, les spectres révèlent alors les pertes d'énergie caractéristiques de l'argent pur. L'état de propreté de surface de l'échantillon peut donc être déterminée grâce aux spectres de pertes d'énergie.

L'analyse des spectres d'émission a permis d'observer l'influence de la contamination de surface sur la distribution énergétique des électrons émis et notamment des électrons secondaires. Le pic des électrons secondaires subit des déplacements de son maximum vers les basses énergies lorsque l'échantillon d'argent est nettoyé. Les électrons secondaires sont donc émis avec des énergies plus faibles que lorsque le matériau est exposé à l'air. La contribution des électrons rétrodiffusés élastiques et inélastiques augmente au détriment de celle des électrons secondaires.

Concernant les répercussions sur l'application Multipactor, les rendements de l'argent lorsque le matériau est nettoyé progressivement évoluent dans le bon sens puisqu'il y a une augmentation du premier *cross-over* de 18 eV à 130eV (argent nettoyé) ce qui limite grandement la probabilité de déclenchement de l'effet Multipactor. Ces évolutions de premier *cross-over* sont traitées en détail dans le chapitre V. L'augmentation de la contribution des électrons rétrodiffusés au rendement, qui sont globalement bien plus énergétiques que les électrons secondaires, est plutôt un point négatif. En effet des électrons possédant une énergie plus grande sont susceptibles de générer plus d'électrons lorsqu'ils rencontrent un matériau. L'effet Multipactor peut être maintenu plus longtemps si le nuage électronique est composé d'électrons plus énergétiques.

La topographie de la surface de l'échantillon d'argent a été modifiée par les bombardements ioniques successifs ce qui a eu pour effet de limiter l'influence de l'angle d'incidence sur les rendements d'émission.

Ce chapitre a permis de mettre en évidence l'influence de la contamination de surface sur les propriétés d'émission électronique d'un échantillon d'argent technique. Ce matériau a été choisi à cause de son utilisation dans les guides d'ondes. Afin de comparer ces évolutions de propriétés d'émission avec celles d'un autre matériau, le protocole a été réalisé sur l'aluminium exposé à l'air. L'aluminium a été choisi car il est au cœur d'un travail de modélisation poussé de type Monte Carlo. Ces propriétés en tant que matériau pur sont très bien renseignées dans la littérature. De plus, sa composition de surface est plus complexe puisqu'il présente une forte propension à l'oxydation

Chapitre IV. Etude de l'évolution des propriétés d'émission électronique d'un aluminium technique vers un aluminium pur par décapages ioniques successifs

L'échantillon d'aluminium a subi le même protocole expérimental que celui d'argent étudié dans le chapitre précédent. Tout comme dans le cas de l'échantillon d'argent, l'objectif a été d'évaluer l'influence de la contamination naturelle et l'oxydation sur les propriétés d'émission de l'aluminium via les multiples caractérisations réalisées au cours du protocole de décapage ionique. La composition de la surface a été déterminée après chaque étape d'érosion. Dans un premier temps, les évolutions de composition de la surface de l'échantillon d'aluminium au cours du protocole sont décrites. Ensuite les évolutions de rendement d'émission, des spectres de pertes d'énergie ainsi que des spectres d'émission sont mises en parallèle avec ces évolutions de composition de surface. Des comparaisons ont pu être réalisées entre les observations faites dans le cas de l'échantillon d'argent et celles faites sur l'échantillon d'aluminium.

IV.1. Evolution de composition et de topographie de surface au cours du protocole

IV.1.1. Evolution de la composition chimique de la surface de l'échantillon d'aluminium au cours du protocole

De la même manière que pour l'échantillon d'argent, la composition chimique de la surface de l'échantillon d'aluminium a été déterminée à chaque étape du protocole d'érosion par spectroscopie d'électrons Auger. Les électrons Auger caractéristiques de l'aluminium pur correspondent à deux transitions électroniques différentes et sont émis dans deux gammes d'énergie. Les premiers sont issus de la transition LVV et ont une énergie de 64 eV [44] et ceux de la transition KLL d'environ 1393 eV [105]. L'évolution des pics Auger de l'aluminium, de l'oxygène et du carbone est représentée sur les Figure 91, Figure 92 et Figure 93. Pour rappel, les spectres Auger présentés sont des spectres bruts affichant donc un décalage de 9,2 eV vers les hautes énergies correspondant à la polarisation négative du porte-échantillon. L'évolution de la concentration de l'aluminium à la surface a été qualitativement déduite en se basant sur le pic des électrons Auger de la transition LVV. Ces électrons ont une

énergie de l'ordre de 70 eV et sont donc plus facilement générés avec la source à électrons de 2 keV que les électrons Auger de la transition KLL ayant une énergie d'environ 1390 eV. Les intensités des pics Auger déduites de la dérivée des pics et normalisées par rapport au flux incident sont représentées sur la Figure 94 pour chaque espèce et à chaque étape du protocole (non représentée en fonction de la profondeur d'érosion afin d'afficher les étapes de remise à l'air). L'étape 0 correspond aux mesures réalisées sur l'aluminium exposé à l'air. Les étapes 1 à 14 correspondent aux étapes d'érosion. Les étapes 15 et 16 sont quant à elle les étapes de remise sous air de 15 min et de 24h. Les évolutions de composition de la surface de l'échantillon d'aluminium sont décrites ci-dessous.

- Dans le cas de **l'échantillon exposé à l'air** les spectres Auger confirment la présence de carbone et d'oxygène à la surface de l'échantillon d'aluminium. En revanche les pics Auger de l'aluminium ne sont pas discernables parmi le fond continu. Cela signifie que la couche de contamination est suffisamment épaisse (quelques nanomètres) pour masquer l'aluminium sous-jacent.
- **Après la première étape d'érosion** le pic Auger du carbone augmente sensiblement de façon similaire au cas de l'argent. Le pic d'oxygène quant à lui diminue progressivement lors des étapes n° 1, 2, 3 et 4. Cela est certainement dû à l'élimination de l'eau adsorbée à la surface, phénomène déjà observé dans le cas de l'échantillon d'argent. Le pic d'aluminium reste à ce stade toujours indétectable.
- Entre les étapes **7 à 10** d'érosion, l'augmentation du pic d'oxygène est très nette et elle va de pair avec l'apparition d'un pic Auger aux alentours des 60 eV (Valeur brute, 51 eV sans polarisation) qui correspond au pic de l'aluminium sous forme d'alumine [44]. L'intensité du pic Auger du carbone a continué de diminuer dans le même temps. L'hypothèse qui peut être formulée est qu'entre les premières étapes d'érosion et la 8^{ème} érosion une partie suffisamment importante des contaminants a été retirée ce qui a laissé apparaître la couche d'oxyde naturelle de l'aluminium (Al_2O_3 , alumine). Il est à noter que le pic Auger de l'aluminium a la forme d'un épaulement plus que d'un pic Gaussien. Il reste cependant une couche de composés carbonés déposée sur l'alumine.
- Après **l'étape 10**, la concentration en alumine à la surface a atteint son maximum. Il en est logiquement de même pour l'intensité du pic Auger de l'oxygène. Entre les étapes 10 et 12 la concentration en alumine diminue et devient nulle après la 12^{ème} étape. Le pic

du carbone a perdu en intensité et a subi un glissement chimique vers les hautes énergies. Ce glissement chimique et cette modification de pic sont probablement dus à la fragmentation des molécules carbonées par l'érosion ionique déjà observée dans le cas de l'échantillon d'argent.

- Après **l'étape 13, 14**, les principaux contaminants ont été éliminés de la surface de l'échantillon d'aluminium. Le pic d'oxygène a fortement diminué ce qui est cohérent avec l'élimination par l'érosion de la couche d'alumine. Le pic Auger caractéristique de l'aluminium pur apparaît après l'étape 12 et devient particulièrement intense après les étapes 13 et 14. Des traces de carbone à la surface sont toujours détectées. Ce carbone a été soit implanté lors des érosions ioniques ou correspond au résiduel de contamination. Il est important de noter que dans le cas de l'échantillon d'aluminium, le pic Auger de l'aluminium pur ne commence à être détecté qu'à partir de l'étape d'érosion n° 12, contrairement au pic d'argent pur qui était détecté dès la 10^{ème} étape. Cependant, l'aluminium sous forme d'alumine commence à être détecté dès la 10^{ème} étape également. Cela peut indiquer que les épaisseurs de composés carbonés déposés à la surface des deux échantillons sont équivalentes.
- Après **remise sous air de 15min**, le pic Auger de l'oxygène augmente très fortement et le pic de l'aluminium détecté correspond à celui de l'alumine. Compte tenu de la cinétique extrêmement rapide de l'oxydation il est cohérent de penser que la couche caractérisée est en majorité de l' Al_2O_3 . Le pic du carbone a augmenté lui aussi et a subi un glissement chimique d'une dizaine d'eV vers les basses énergies comparé au pic Auger du carbone sur l'aluminium pur. Les différents composés carbonés qui se déposent naturellement à la surface de l'échantillon lorsqu'il est exposé à l'air sont donc différents des composés de carbone résiduels après la 14^{ème} étape et proches de ceux observés sur l'échantillon à l'état initial. Cela paraît cohérent puisque les composés carbonés ayant subi les irradiations ioniques ont par conséquent subi des modifications chimiques significatives lors des érosions.
- Après **remise sous air de 24h**, une diminution d'intensité des pics de l' Al_2O_3 et de l'oxygène est observée. Le pic Auger du carbone est quant à lui plus intense. Le pic de l'alumine semble s'atténuer à cause du dépôt d'une nouvelle couche de composés carbonés à la surface.

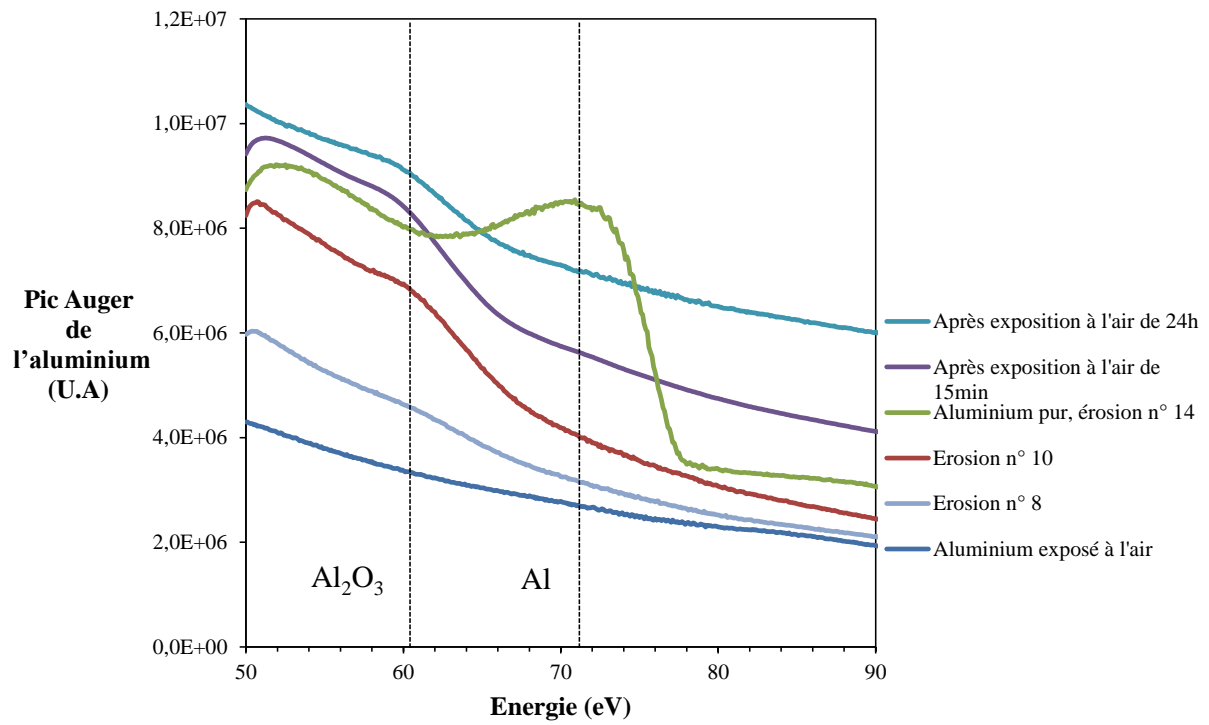


Figure 91. Evolution du pic Auger caractéristique de l'aluminium pour l'échantillon d'aluminium au cours du protocole.

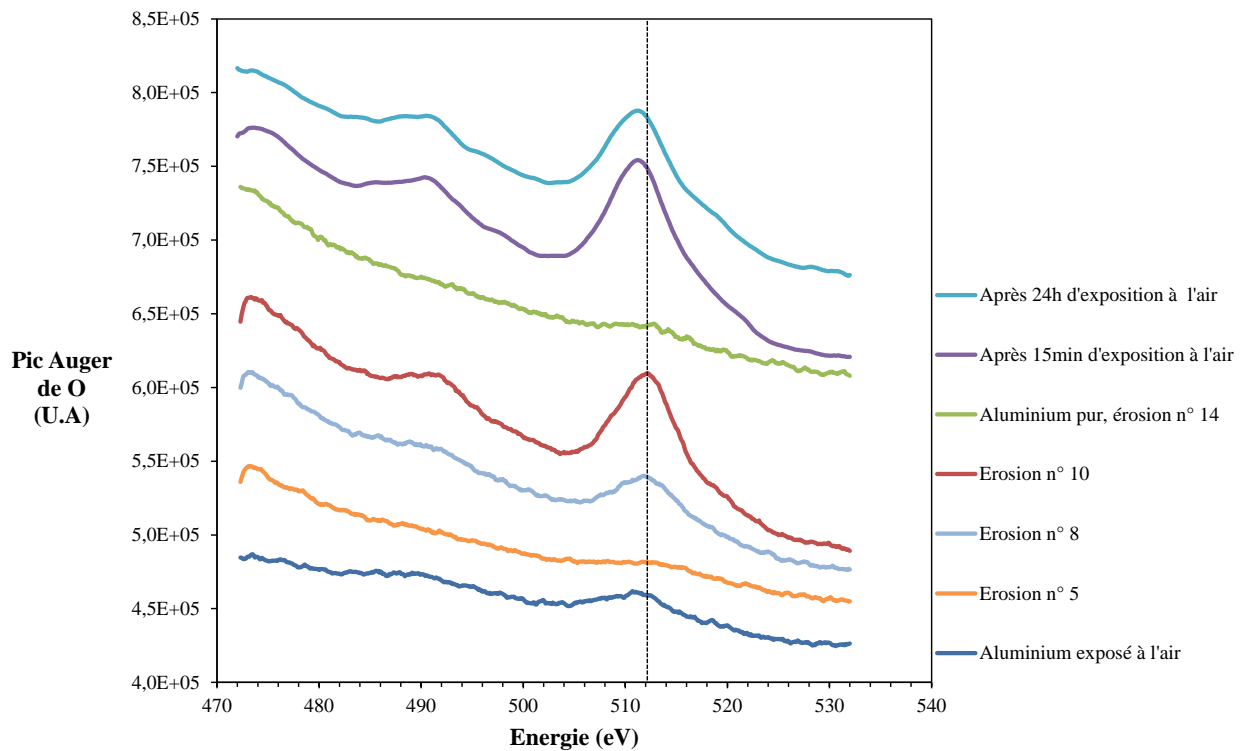


Figure 92. Evolution du pic Auger caractéristique de l'oxygène pour l'échantillon d'aluminium au cours du protocole.

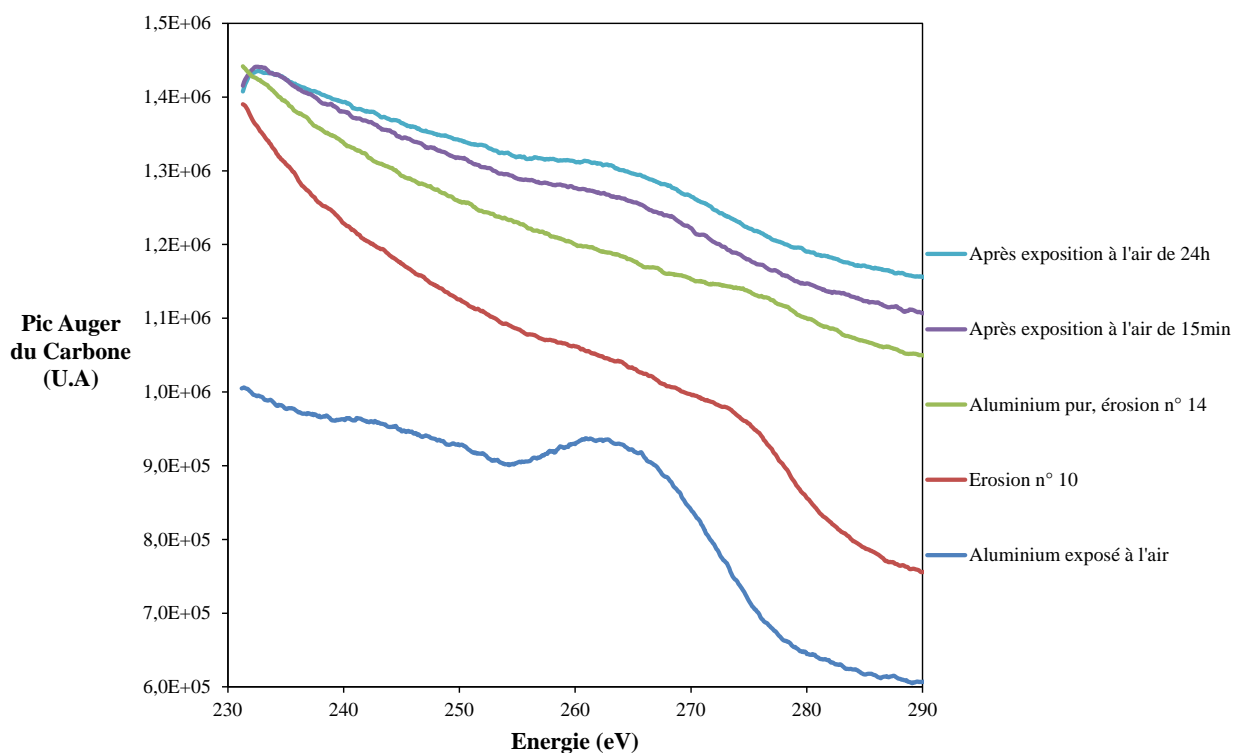


Figure 93. Evolution du pic Auger caractéristique du carbone pour l'échantillon d'aluminium au cours du protocole.

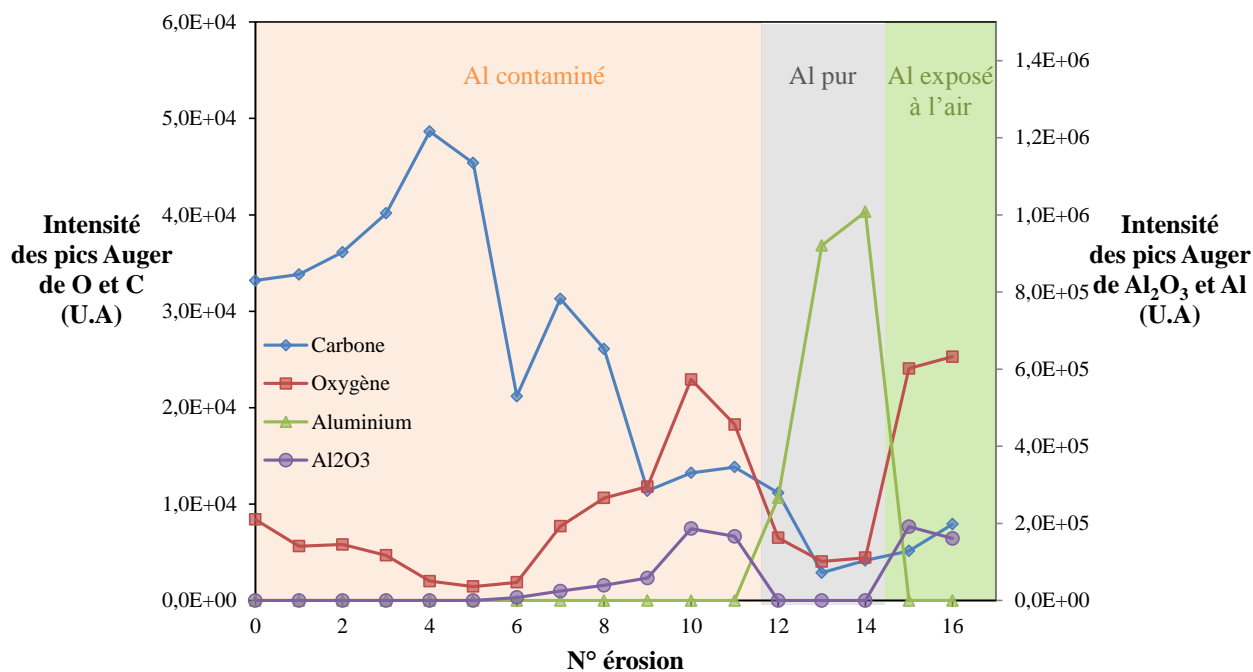


Figure 94. Évolution de l'intensité des pics Auger du carbone, de l'oxygène et de l'aluminium pour l'échantillon d'aluminium au cours du protocole.

Afin de suivre la cinétique de formation de l' Al_2O_3 , une seconde série de spectre Auger a été réalisée 21h après ceux de la 14ème étape d'érosion. Les spectres Auger de

l'aluminium et de l'oxygène sont représentés sur la Figure 95. L'évolution du matériau pur vers l'état oxydé est flagrante malgré le fait que l'échantillon d'aluminium soit placé sous UHV. Une augmentation importante de l'intensité du pic d'oxygène 21h après la précédente érosion est observée. Elle va de pair avec la diminution drastique du pic Auger caractéristique de l'aluminium pur (environ 72eV sur la Figure 95) et l'apparition du pic Auger caractéristique de l'aluminium sous forme d'alumine (environ 61eV sur la Figure 95). En seulement 21h sous UHV, l'aluminium pur a presque disparu de la surface au profit de son oxyde. Un état intermédiaire est observé dans lequel la surface de l'échantillon d'aluminium n'est pas totalement passivée par de l' Al_2O_3 .

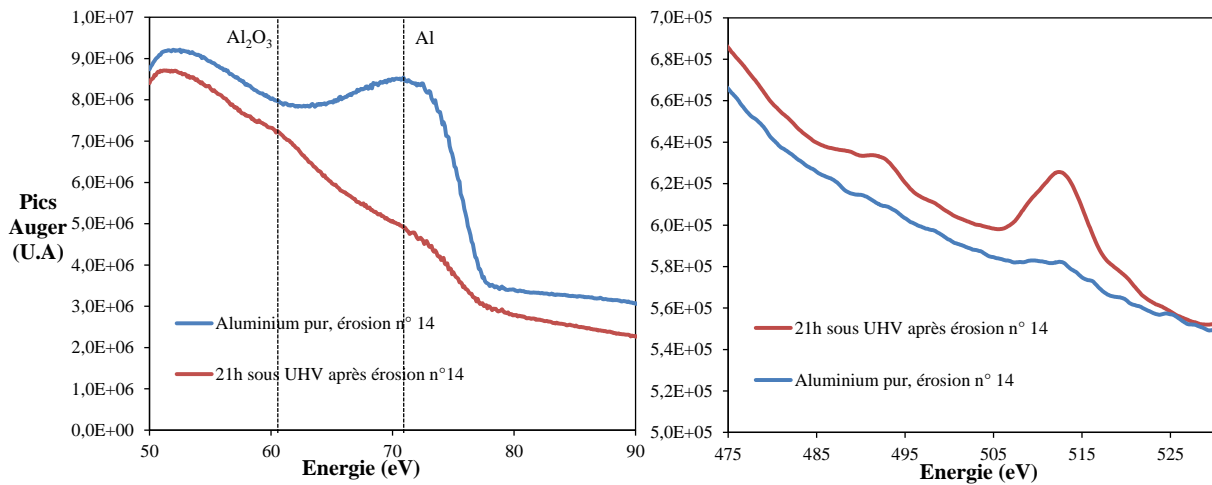


Figure 95.A gauche : évolution du pic Auger de l'aluminium pour l'aluminium pur et après 21h sous UHV, à droite : évolution du pic Auger de l'oxygène sur l'aluminium pur et après 21h sous UHV

IV.1.2. Cas de l'implantation de l'argon dans l'échantillon d'aluminium

Les décapages successifs ont conduit à une implantation d'atomes d'argon dans l'échantillon d'aluminium. L'impact de cette implantation d'argon a été évalué en mettant en parallèle les évolutions de rendement avec les évolutions de concentration en argon à la surface. Sur la Figure 96 sont représentées les dérivés des pic Auger de l'argon après la 10^{ème} étape d'érosion ainsi que 115h après cette même étape. Dans cette intervalle de 115h, la concentration en argon à la surface a très peu évolué. En revanche le rendement de l'échantillon d'aluminium a fortement évolué. Le rendement maximum est passé de 1,04 à 1,34. Cela indique que l'argon implanté à la surface n'a pas une influence prépondérante dans l'évolution du rendement comparé aux phénomènes d'oxydation de l'aluminium ou de désactivation de la surface.

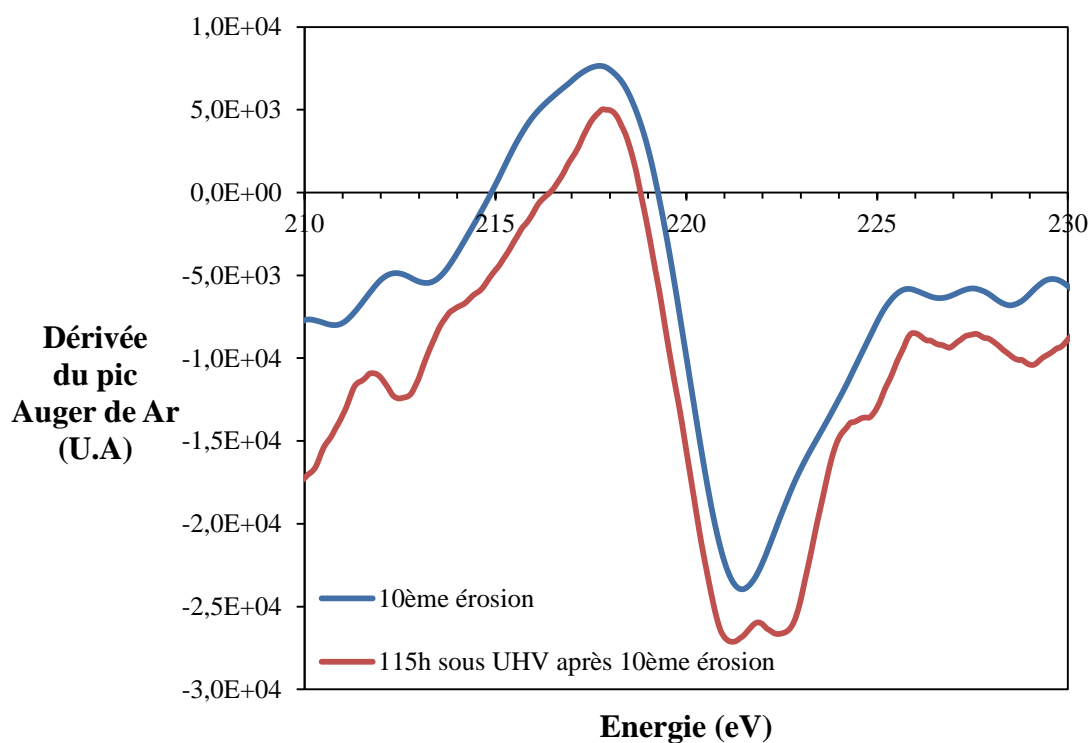


Figure 96. Comparaison des dérivées des pics Auger de l'argon sur l'échantillon d'argent après l'étape n°10 et 115h après l'étape n°10

IV.2. Evolution des rendements d'émission au cours du protocole

Dans cette partie les différentes évolutions de rendement d'émission observées au cours du protocole sont traitées. Les mesures de rendement d'émission réalisées à deux énergies fixes (300 et 1200eV) sont mises en parallèles avec les évolutions de composition de surface. Une étude de l'influence de l'angle d'incidence sur les rendements de l'échantillon d'aluminium a été menée en fonction de l'avancement du protocole. Cette influence a été décorrélée d'éventuelles modifications de la topographie de la surface par les bombardements ioniques.

IV.2.1. Evolution du rendement à 300 et 1200eV au cours du protocole

Pour des raisons de clarté, l'évolution des rendements à 300 et 1200eV est représentée sur la Figure 97 en affichant uniquement les valeurs des mesures de rendement effectuées directement après une étape d'érosion. Les deux premiers points correspondent au rendement de l'aluminium exposé à l'air ($h=-100$ et $h=0$). L'évolution de l'intensité du pic Auger de l'oxygène est représentée en parallèle des mesures de rendement afin de mettre en évidence le

lien entre la composition de surface et le rendement d'émission. Sur la Figure 98 est représentée l'évolution des rendements au cours du protocole en incluant les valeurs de rendement entre étapes d'érosion.

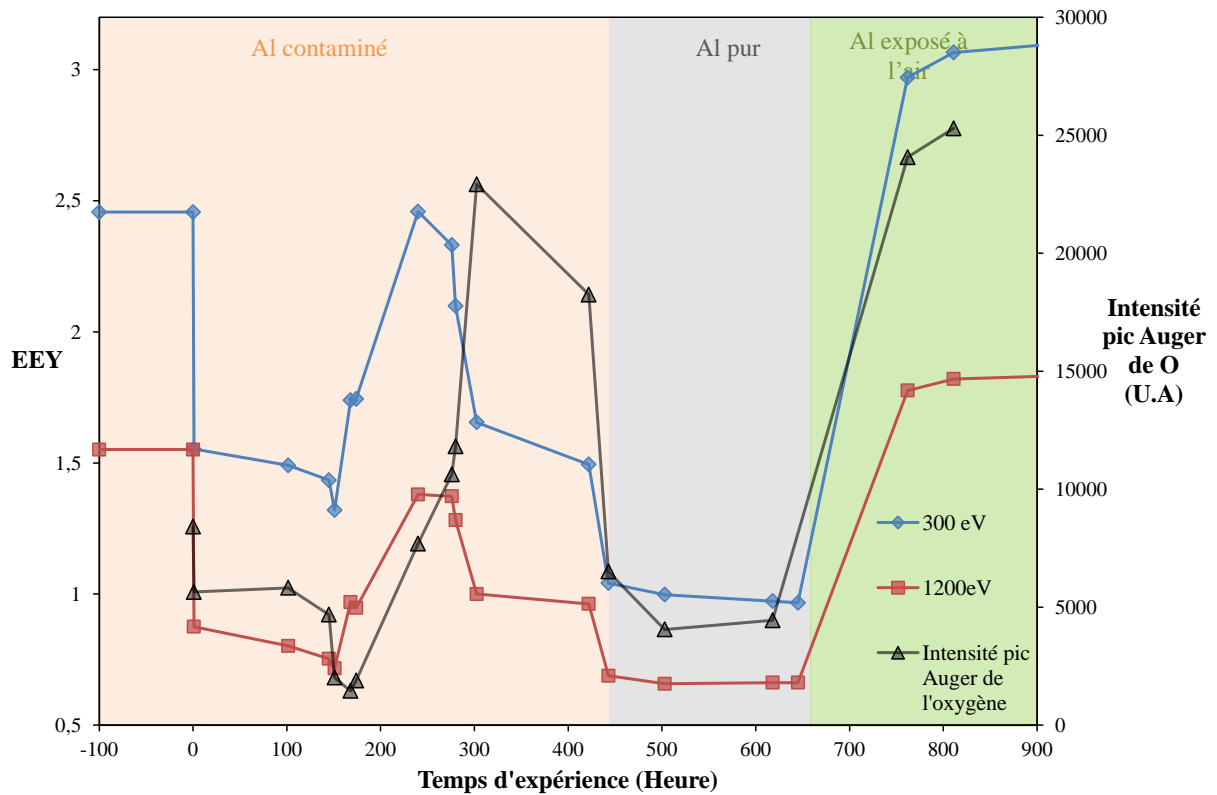


Figure 97. Evolution du rendement d'émission à 300 et 1200eV à l'état initial et après les étapes d'érosion et de remise à l'air en fonction du temps d'expérience. L'intensité du pic de l'oxygène est représentée en parallèle (axe des ordonnées secondaire).

Les évolutions des rendements de l'échantillon d'aluminium peuvent être divisées en trois principales étapes.

i. Elimination de la couche de contaminant et oxyde. Après la première étape d'érosion, une diminution importante des rendements est observée. De près de 37% à 300eV et de 44% à 1200eV. C'est encore une fois l'évolution la plus importante du protocole alors que la profondeur érodée estimée lors de cette étape est la plus faible du protocole (0,1nm). Les deux rendements diminuent progressivement jusqu'à la quatrième étape (h=151). Dans le même temps la couche d'eau a été progressivement éliminée (Figure 94). Entre ces quatre premières étapes d'érosion les rendements remontent. Ces remontées sont probablement causées par la désexcitation des contaminants, la réorganisation de chaines, ou encore le dépôt favorisé de nouveaux contaminants comme cela a été décrit dans le cas de l'argent.

A partir de l'étape n° 4, les rendements augmentent de façon importante jusqu'à l'étape n°7 d'érosion (h=240). Cette augmentation est provoquée par le changement de

composition de surface qui a été révélé. Comme le démontre l'augmentation du pic Auger de l'oxygène mais aussi celui de l'aluminium (caractéristique de l'alumine) sur la Figure 94, le décapage révèle la couche d'oxyde d'aluminium de l'échantillon, ce qui provoque l'augmentation des rendements. En effet, le rendement d'émission des diélectriques et notamment des oxydes est généralement supérieur à celui des métaux. Le libre parcours moyen des électrons secondaires est plus important à cause de la diminution de la fréquence d'interaction avec les électrons de la bande de conduction [106]. Cette couche d'oxyde est ensuite progressivement éliminée lors des étapes 8, 9, 10, 11 et 12. Cela induit une diminution importante des rendements jusqu'à atteindre le rendement de l'aluminium pur. Comme dans le cas de l'argent, les valeurs de rendement augmentent entre les étapes d'érosion. Ces augmentations sont plus importantes après l'élimination partielle puis totale de la couche d' Al_2O_3 . En effet, la cinétique de réaction entre l'aluminium et l'oxygène est grande devant la cinétique des phénomènes causant la remontée des rendements lorsque seuls les composés carbonés sont présents à la surface (avant étape n° 8). L'hypothèse qui peut être formulée est qu'avant que la couche d'alumine ne soit en partie éliminée, les remontées de rendement ne sont pas dus à la formation d'alumine mais uniquement au phénomène précédemment décrits. En effet, l'aluminium pur n'est pas présent à la surface (car invisible sur les spectres Auger avant l'étape 12), il est recouvert par une couche d'eau, de composés carbonés et saturé par de l' Al_2O_3 . En revanche dès qu'une partie de l'aluminium pur est exposé au vide, la formation d'alumine est immédiate même sous ultravide et a une influence prépondérante sur la remontée des rendements. Les remontées liées à l'excitation de la couche carbonée sont supposées toujours présentes puisque le carbone n'est éliminé entièrement qu'à partir de l'étape n° 13, mais elles affectent moins le rendement que la formation d'oxyde d'aluminium.

ii. Le **matériau pur**. Après l'étape n°13 ($h=500$), l'échantillon peut être considéré comme 'nettoyé' puisque les rendements sont stables après les érosions 12, 13, 14 et 15 (lors de cette 15^{ème} étape, seules les mesures de rendement à 300eV et 1200eV ont été effectuées). Entre ces étapes les rendements augmentent fortement, contrairement au cas de l'argent pur. L'argent étant un métal noble, peu de réactions chimiques avec les espèces présentes sous vide sont possibles. Les fluctuations observées sont causées par des processus longs, comme par exemple le dépôt de composés carbonés ou l'adsorption d'eau à la surface de l'échantillon dont les cinétiques sont ralenties par l'environnement UHV. L'aluminium quant à lui réagit immédiatement avec l'oxygène résiduel pour former la couche de passivation d' Al_2O_3 .

iii. Après la **première remise sous air** de 15min ($h=762$), les deux rendements (sous 300 et 1200eV) augmentent fortement et dépassent les valeurs de rendement de l'échantillon à l'état initial. La formation d' Al_2O_3 , grandement accélérée par l'exposition à l'oxygène de l'air,

est en grande majorité responsable de ces augmentations. Lors de la seconde remise à l'air de 24h (h=811), les rendements augmentent légèrement. La surface de l'aluminium pur a été quasiment saturée d'alumine dès la première exposition à l'air de 15min ce qui explique cette faible augmentation de rendement entre les deux expositions à l'atmosphère. Les échantillons ont subi ensuite un passage sous vide statique (30mBar) puis sous air et sont ensuite restés sous UHV. Malgré tous ces changements de condition, les rendements de l'aluminium sont restés stables comme cela est visible sur la Figure 99.

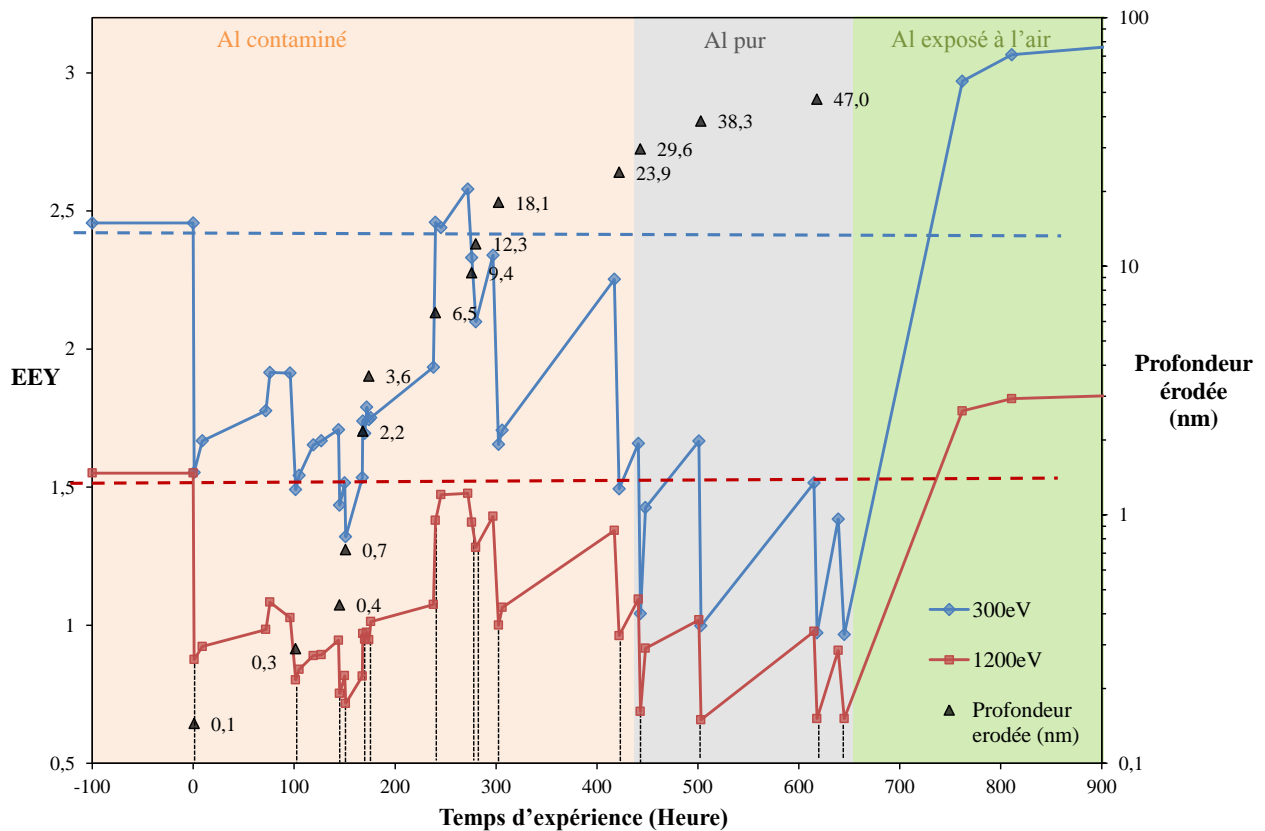


Figure 98 Evolution du rendement d'émission à 300 et 1200eV en fonction du temps d'expérience. La profondeur d'érosion estimée est représentée en parallèle.

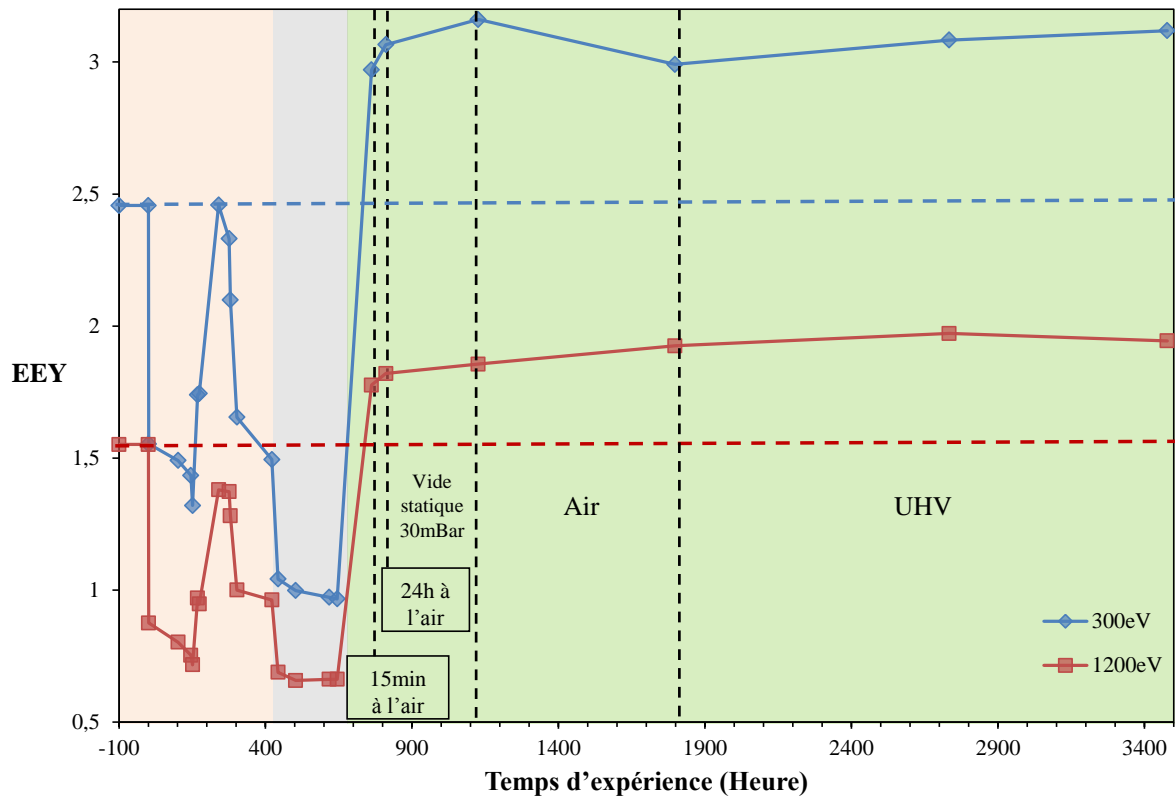


Figure 99. Evolution du rendement d'émission à 300 et 1200eV à l'état initial et après les étapes d'érosion et de remise à l'air en fonction du temps d'expérience.

IV.2.2. Déphasage entre concentration en Al_2O_3 à la surface et son influence sur le rendement d'émission.

Les évolutions des rendements d'émission sont extrêmement dépendants de la nature de la couche émissive comme cela été démontré dans le cas de l'argent mais aussi dans le cas de l'aluminium. Pour ce dernier il a été mis en évidence sur la

Figure 97 que la couche d'oxyde d'aluminium tend à augmenter son rendement d'émission. Il y est aussi clairement visible que les rendements d'émission commencent à augmenter à cause de cette présence d'alumine à la surface à partir de l'étape n°5 (168h). Or, la présence d'alumine n'est détectée qu'à partir de l'étape 6 (174h) et en très faible quantité. Il y a donc un décalage entre l'étape à partir de laquelle la présence de l'alumine influence les mesures de rendement et celle où l'alumine est détectée sur les spectres Auger. Un écart est aussi observé entre l'étape d'érosion après laquelle les rendements sont en majorité influencés par la présence d'alumine (maximum atteint après l'étape n° 7 ; 240h) et l'étape après laquelle le pic Auger de l'oxygène (ou de l'alumine) est à un maximum (étape n°10 ; 302,5h).

Ce déphasage repose sur la différence de profondeur d'échappement moyenne des électrons secondaires et des électrons Auger. En effet, les électrons Auger qui s'échappent du matériau et forment un pic caractéristique proviennent d'une profondeur de 2nm au maximum. En revanche les électrons secondaires qui s'échappent de l'échantillon peuvent provenir d'une profondeur plus importante. Elle est d'environ 7nm pour l'aluminium pur [21]. L'hypothèse est faite que la profondeur d'échappement des électrons secondaires est équivalente à la taille de la poire d'interaction. Il s'agit d'une approximation correcte dans le cas où l'énergie incidente est proche de l'énergie de rendement maximum (E_{\max}). Dans le cas de l'aluminium exposé à l'air E_{\max} est d'environ 350eV, ce qui est proche de l'énergie de 300eV choisie pour les mesures de rendement. La courbe de rendement à 300 eV de l'échantillon de l'aluminium au cours du protocole est représentée sur la Figure 100 superposée à l'intensité du pic Auger caractéristique de l'alumine au cours du protocole. Afin d'expliquer ce décalage un schéma simpliste des interactions électrons-matière à la surface retraçant les trois principales évolutions du phénomène est aussi représenté sur la Figure 100. Avant d'atteindre l'étape d'érosion n°5 et donc que le rendement n'augmente à cause de l' Al_2O_3 , la poire d'interaction irradie uniquement la couche de composé carboné. Lorsque le rendement commence à augmenter après l'étape n°5, la poire d'interaction a pénétré dans la couche d'alumine. Des électrons secondaires émis sont alors issus de cette couche d'alumine au rendement supérieur à la couche de composés carbonés. En revanche, seuls les électrons Auger de la contamination sont émis. Ni l'oxygène, ni l'alumine ne sont détectés. Cela correspond à la partie verte du schéma de la Figure 100. Entre l'étape n°6 et l'étape n°7 le rendement augmente de façon importante et atteint un maximum. Cela signifie que la poire est en majorité située dans la couche d'alumine dont l'influence est prépondérante sur le rendement. Les électrons Auger de la couche d'alumine commencent à être détectés d'où l'augmentation de l'intensité du pic Auger d'alumine. Cela correspond à la partie bleue du schéma de la Figure 100. Après l'étape n° 8 et l'étape n° 9, le rendement diminue. Les électrons secondaires émis ne sont plus seulement générés dans la couche d'alumine mais également dans l'aluminium sous-jacent dont le rendement d'émission est plus faible. Les électrons Auger sont eux tous générés dans la couche d'alumine d'où le maximum du pic Auger de l'alumine après l'étape n° 10. Ce pic va ensuite diminuer au fur et à mesure que l'aluminium pur va se rapprocher de la surface, pour finalement disparaître au profit du pic Auger de l'aluminium pur. Cela correspond à la partie jaune du schéma de la Figure 100. En faisant cette hypothèse, il est alors possible d'estimer la profondeur de la poire d'interaction. Il est nécessaire pour cela de déterminer ou d'estimer l'épaisseur érodée avec toutes les difficultés que cela implique compte tenue de l'hétérogénéité de la composition de la surface

(alumine, composés carbonés) qui induit des incertitudes sur les taux d'érosion utilisés. La rugosité de la surface génère aussi une incertitude importante sur l'épaisseur érodée estimée. L'autre donnée nécessaire est la connaissance de la profondeur moyenne d'échappement des électrons secondaires et Auger, malgré la superposition de plusieurs matériaux.

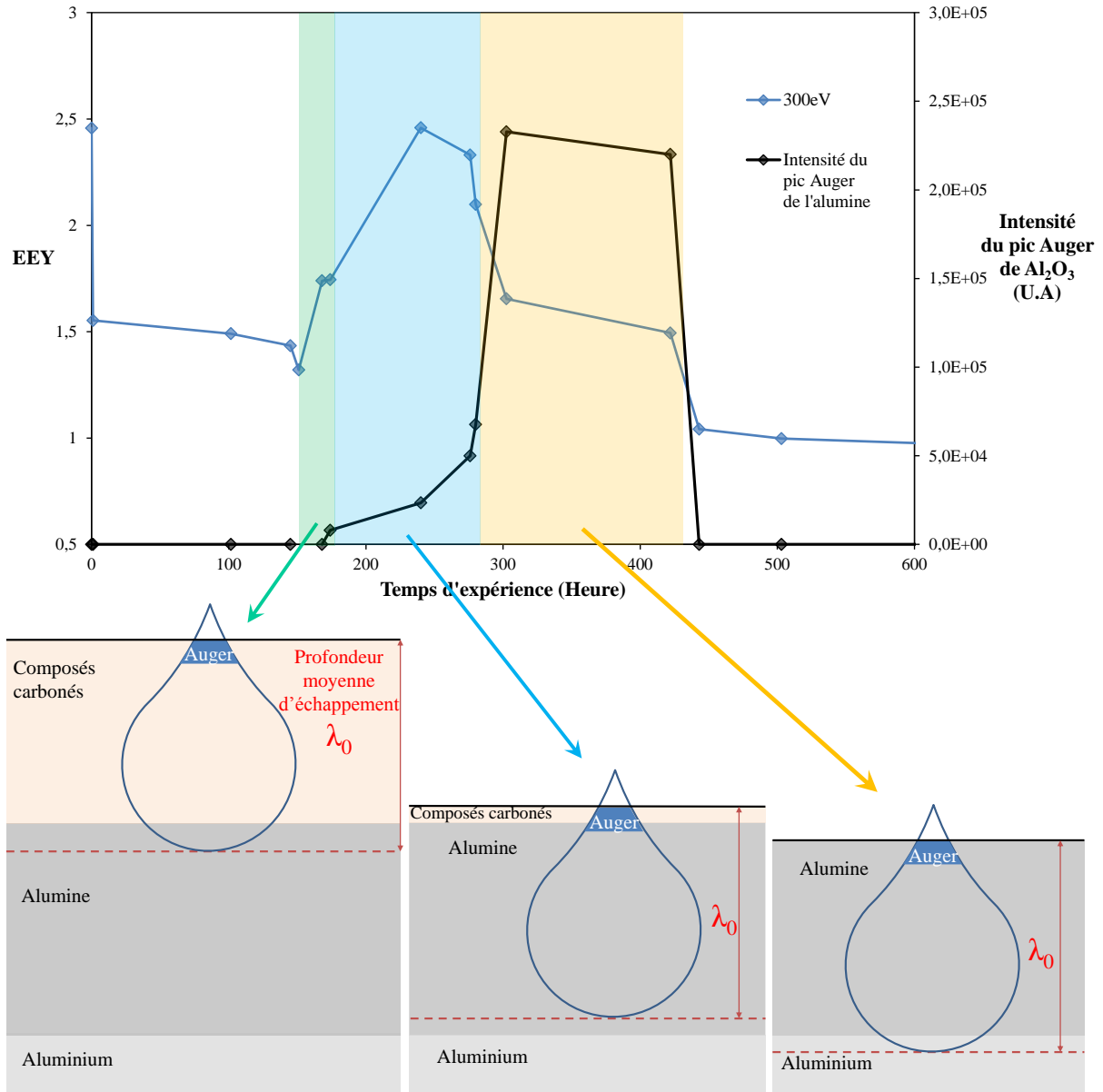


Figure 100. Schéma explicatif du déphasage observé entre rendement d'émission maximal et pic Auger d'alumine maximal

IV.2.3. Evolution du rendement de 20 à 2000eV au cours du protocole en fonction de l'angle d'incidence

Les rendements de l'aluminium exposé à l'air et de l'aluminium pur à incidence normale sont représentés sur la Figure 101. Ils mettent en évidence les différences notables de

propriétés d'émission du même échantillon avec deux états de surface distincts. Le rendement d'émission diminue de façon importante en passant de l'échantillon d'aluminium exposé à l'air vers l'échantillon nettoyé. Le rendement maximum passe de 2,48 pour l'échantillon exposé à l'air à 1,09 pour l'échantillon nettoyé. Cette diminution induit une augmentation considérable du premier point de *cross-over* pour l'aluminium pur. Il a été mesuré à 17 eV à l'état initial et dépasse les 164eV pour l'échantillon nettoyé. En revanche, l'énergie du maximum de rendement évolue peu (décalage de 100eV environ) en comparaison avec celui de l'échantillon d'argent pur (décalage de 400eV environ). Il est important de noter que les mesures de rendement sur la gamme d'énergie de 20 à 2000 eV ont été séparées des mesures de rendement à 300 et 1200eV par le temps nécessaire à l'acquisition des spectres Auger. Compte tenu de la vitesse d'oxydation de l'aluminium pur, les valeurs de rendement obtenues pour des énergies incidentes de 300eV et 1200eV juste après l'étape d'érosion sont différentes de celles obtenues lors de l'acquisition de rendement sur la gamme d'énergie de 20 à 2000eV. Par exemple, le rendement à 300eV est de 0,97 juste après l'érosion (mesure de rendement à 300 et 1200eV) mais lors de la seconde série de mesure (mesure de rendement de 20 à 2000eV) il est de 1,09. Si la mesure sur la gamme d'énergie de 20 à 2000eV avait été réalisée directement après l'étape d'érosion, le rendement de l'aluminium pur ne dépasserait pas un rendement de 1. Cela est en bon accord avec les mesures de rendement réalisées par Bruining [3] sur de l'aluminium évaporé sous vide aussi représentées sur la Figure 101. Bruining a aussi mis en évidence la remontée du rendement de l'aluminium pur lors de son oxydation puisqu'il a réalisé une nouvelle mesure de rendement 30min après la première. Il a réalisé ces mesures sous un vide poussé de 10^{-6} mBar, et observe une remontée rapide du rendement de 0,98 à 2,11 pour une énergie de 300 eV. À titre de comparaison, le rendement de l'aluminium pur après la 14^{ème} étape de cette étude remonte de 0,98 à 1,38 en 24h sous UHV.

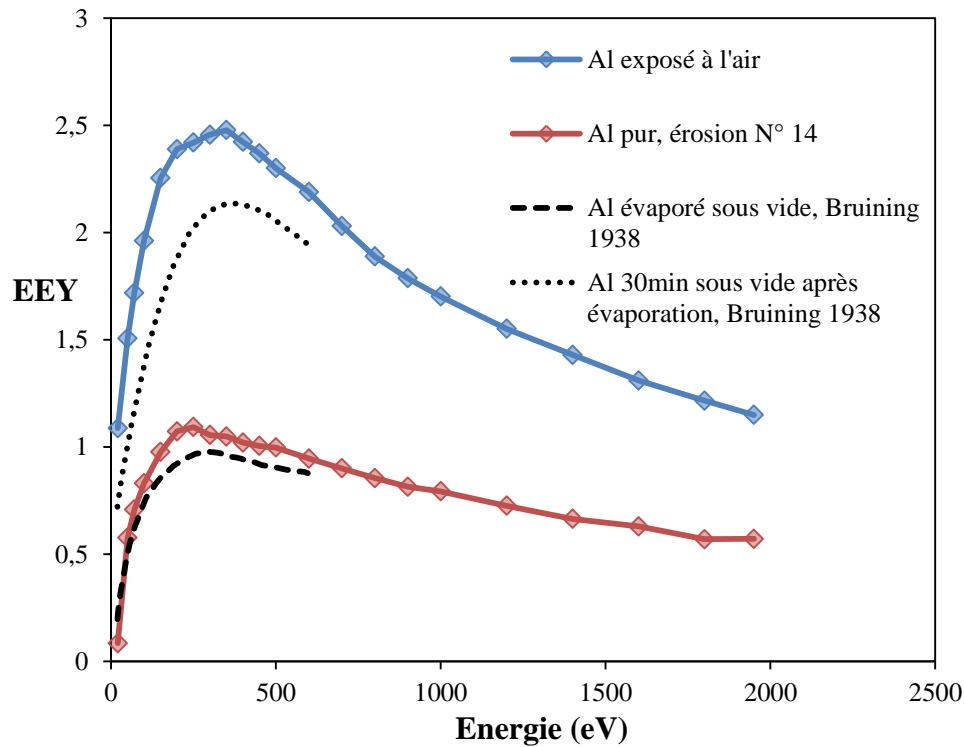


Figure 101. Évolutions du rendement d'émission de l'aluminium à l'état exposé à l'air et à l'état pur, comparé au rendement mesuré par Bruining [3] sur de l'aluminium évaporé sous vide.

Les rendements d'émission ont aussi été mesurés en fonction de l'angle d'incidence à pour l'aluminium exposé à l'air et l'aluminium pur. Ces rendements sont présentés sur la Figure 102. Les valeurs d' E_{c1} , E_{max} et du rendement maximum sont résumées dans le Tableau 7 pour ces deux états de surface ainsi que pour les différents angles d'incidence étudiés. Les rendements de l'aluminium pur sont très inférieurs à ceux de l'aluminium exposé à l'air, ils sont globalement divisés par un facteur légèrement supérieur à 2. E_{max} évolue peu en fonction de l'angle d'incidence dans le cas de l'aluminium nettoyé, il reste proche de 250 eV alors qu'à l'état initial il passait de 350 eV (0°) à 600 eV (60°). Les énergies de premier point de *cross-over* sont aussi très différentes puisqu'elles restent supérieures à la centaine d'eV pour l'échantillon nettoyé, quel que soit l'angle d'incidence alors qu'elles étaient équivalentes à 17 à l'état initial.

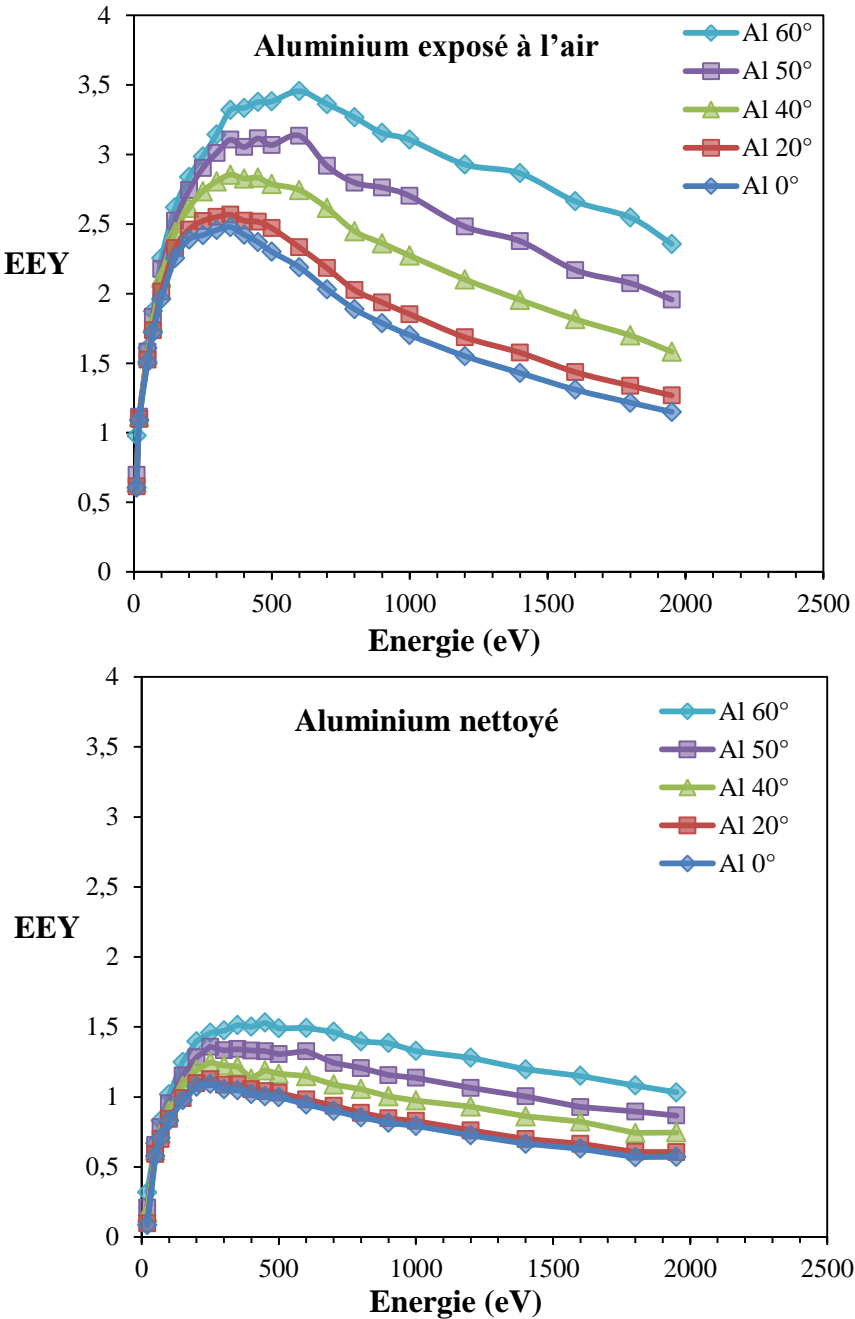


Figure 102. Rendement d'émission de l'échantillon d'aluminium exposé à l'air (état initial) et de l'aluminium pur (érosion n°14) en fonction de l'angle d'incidence.

Angle d'incidence (°)	0		20		40		50		60	
Etat de surface	Exposé à l'air	Pur	Exposé à l'air	Pur	Exposé à l'air	Pur	Exposé à l'air	Pur	Exposé à l'air	Pur
E_{C_1}	17	164	17	156	17	128	17	112	17	96
E_{max}	350	250	350	250	350	250	450	250	600	350
EEY_{max}	2,48	1,09	2,57	1,12	2,85	1,25	3,11	1,36	3,45	1,51

Tableau 7. Valeur d' E_1 , E_{max} et EEY_{max} pour l'aluminium en fonction de l'angle d'incidence avant et après le protocole.

Tout comme pour le cas de l'échantillon d'argent, l'étude de l'influence de l'angle d'incidence sur les rendements a permis d'évaluer les conséquences du bombardement ionique sur la topographie de la surface. Sur la Figure 103 est comparée l'influence de l'angle d'incidence sur le rendement maximum de l'aluminium et de l'argent à l'état initial. Les deux échantillons ont des rendements maximum qui évoluent de façon extrêmement proche lorsqu'ils sont tous deux à leur état initial (exposés à l'atmosphère). Dans le cas de l'échantillon d'argent une atténuation de l'effet de l'angle d'incidence au cours du protocole de décapage lié à des modifications de topographie de surface a été mise en évidence dans le chapitre III. La Figure 104 démontre que dans le cas de l'échantillon d'aluminium, l'influence de l'angle d'incidence sur le rendement d'émission n'est pas atténuée durant le protocole (la courbe correspondant à l'étape n° 7 n'est pas représentée à cause de l'instabilité des mesures de rendement en fonction de l'angle incident). Cela permet d'avancer que l'angle d'incidence moyen des électrons n'a pas été modifié par les bombardements ioniques successifs contrairement au cas de l'échantillon d'argent. Si aucune modification de l'angle moyen n'est observée cela indique que la topographie de la surface n'a pas été modifiée par les érosions ioniques. Il est cependant possible que des changements de topographie se soient produits mais ces hypothétiques changements ne modifient cependant pas l'influence de l'angle d'incidence sur les rendements d'émission. Afin de confirmer cette hypothèse, la rugosité de la surface a été mesurée et la topographie de surface a été évaluée par MEB.

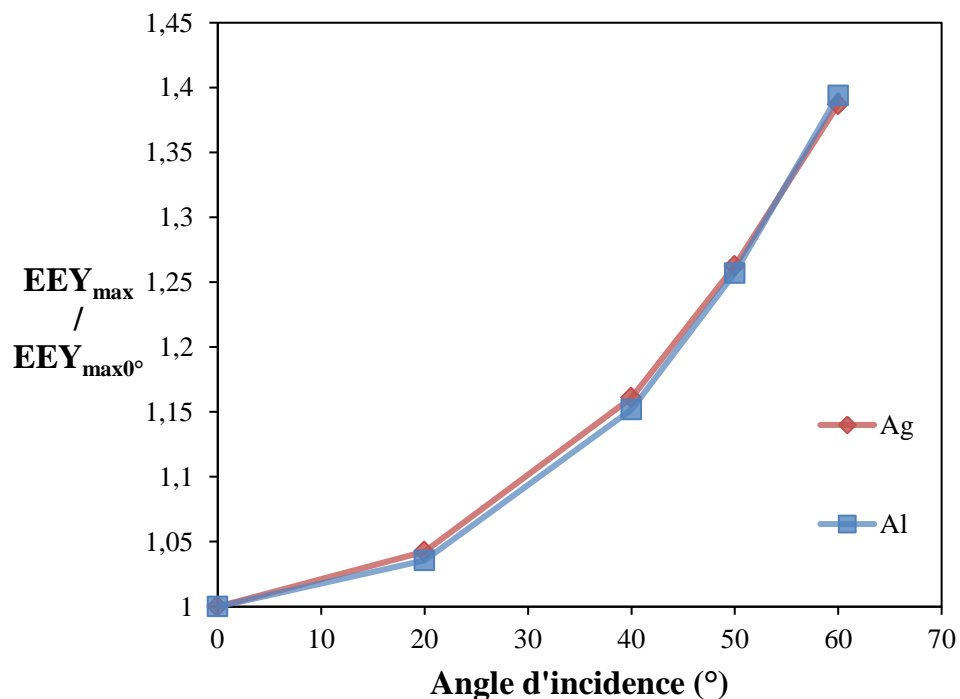


Figure 103. Comparaison de l'influence de l'angle d'incidence sur le rendement maximum de l'aluminium et de l'argent à l'état initial.

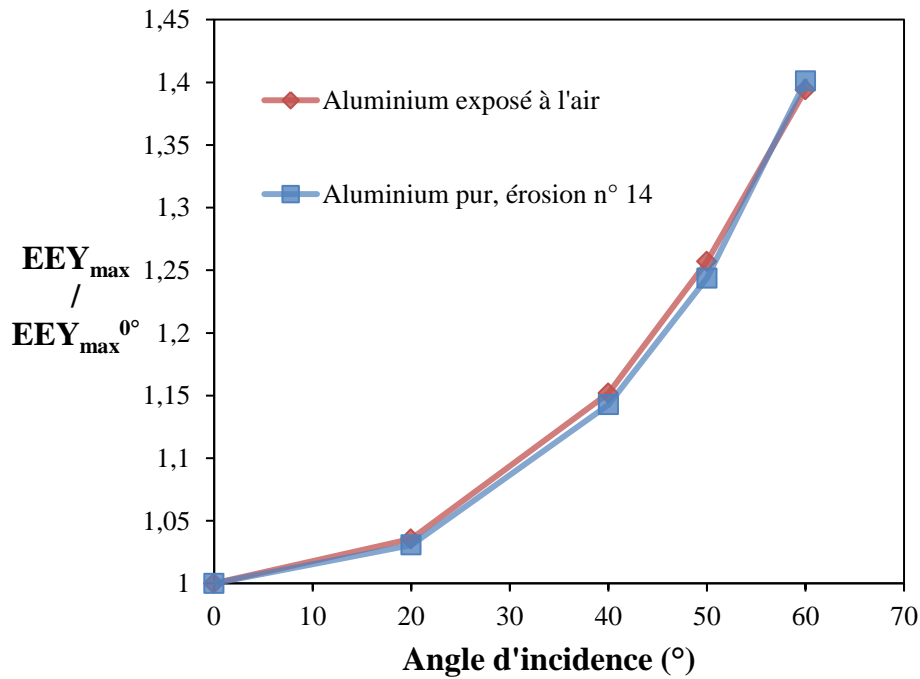


Figure 104. Influence de l'angle d'incidence sur le rendement maximum de l'aluminium à l'état initial et final du protocole de décapage.

IV.2.4. Influence de la topographie de la surface sur les rendements d'émission en fonction de l'angle d'incidence

Les mesures de rugosité de l'échantillon d'aluminium sont présentées sur les Figure 105 et Figure 106. Pour des raisons techniques il a été impossible de réaliser ces mesures sur l'échantillon d'aluminium avant qu'il subisse le protocole de décapage. Les effets de l'irradiation ionique sur la surface de la face irradiée ont donc été comparés à la face arrière qui n'a pas été irradiée lors du protocole. Il en est de même pour les clichés MEB réalisés sur cet échantillon. Les différentes valeurs de rugosité arithmétique (Ra) et du 'peak to valley' (PV) pour la face non irradiée et la face irradiée sont reportées respectivement dans le Tableau 8 et le Tableau 9. Ces valeurs ont été mesurées à trois endroits différents de l'échantillon. La Ra moyenne de l'échantillon d'aluminium est plus importante que celle de l'argent, respectivement 0,277 et 0,168 avant érosion. Les écarts de Ra et PV entre les deux faces de l'échantillon d'aluminium ne sont pas suffisamment importants pour être significatifs. Les clichés de topographie pour l'échantillon à l'état initial et à l'état final montrent peu de différence de topographie de surface entre les surfaces de l'échantillon à ces deux états, et cela malgré le fait qu'une des deux surfaces ait subi 162,5min d'érosion ionique. Ces observations sont très différentes de ce qui a été observé dans le cas de l'argent, qui lui a subi des modifications notables de topographie de surface, bien que ces différences ne soient pas significativement visibles sur les valeurs de Ra. Dans le cas de l'aluminium, les stries

d'usinage visibles sur la face non irradiée sont aussi visibles après le protocole d'érosion sur la face irradiée. L'érosion ionique ne les a pas effacées comme cela a été le cas pour l'argent. Les clichés MEB réalisés en contraste topologique (SEI) représentés sur Figure 107 viennent confirmer ces observations. Les stries régulières d'usinage de l'échantillon sont très similaires sur la face irradiée et non irradiée.

Mesure	1	2	3	Moyenne
Ra (μm)	0,239	0,269	0,324	0,277
PV (μm)	4,243	3,694	3,725	3,887

Tableau 8. Valeur de Ra et de PV pour la face non irradiée de l'échantillon d'aluminium

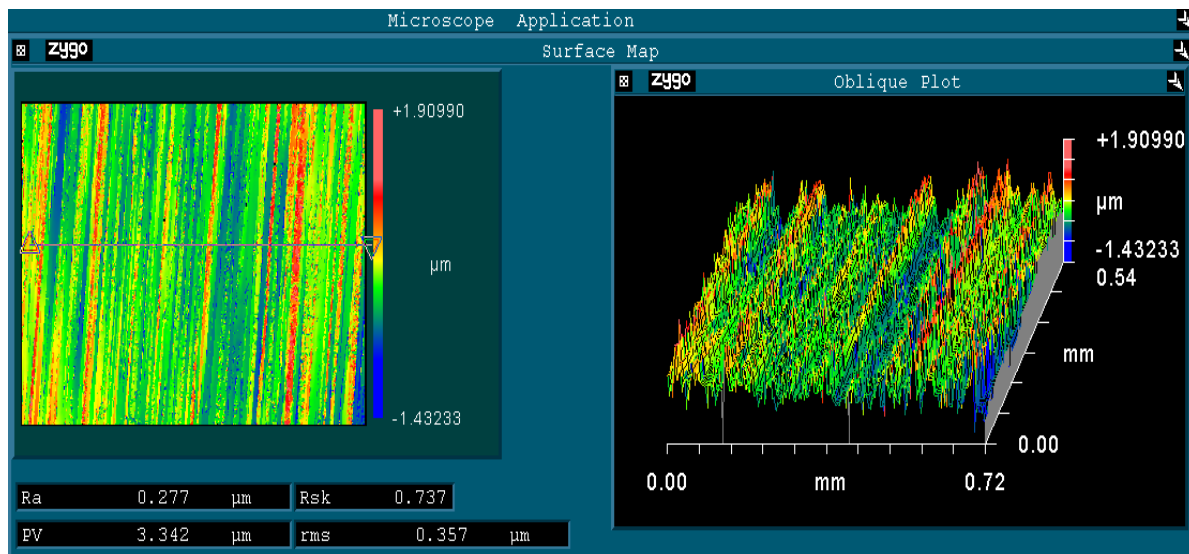


Figure 105. Mesure de rugosité par interférométrie sur l'échantillon d'aluminium, face arrière

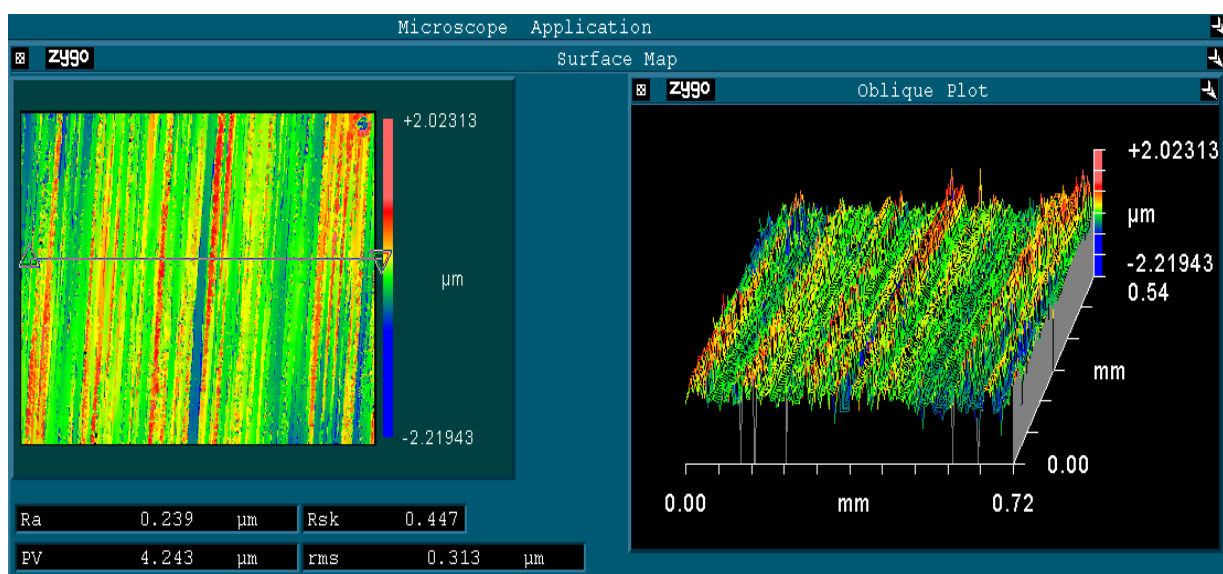


Figure 106. Mesure de rugosité par interférométrie sur l'échantillon d'aluminium après le protocole, face irradiée

Mesure	1	2	3	Moyenne
Ra (μm)	0,277	0,303	0,372	0,317
PV (μm)	3,342	3,464	3,799	3,535

Tableau 9. Valeur de Ra et de PV pour la face irradiée de l'échantillon d'aluminium après le protocole d'érosion

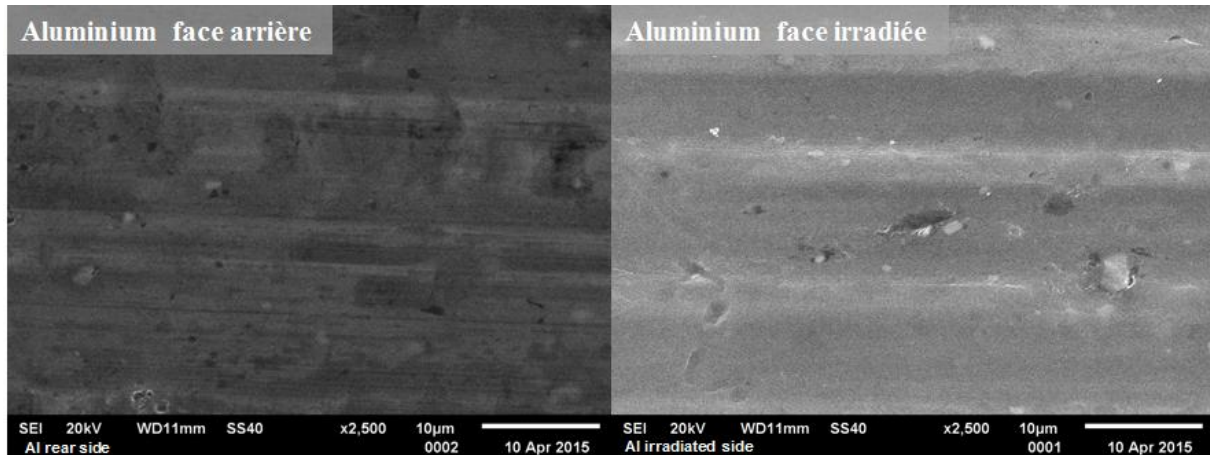


Figure 107. Clichés MEB de la face non irradiée et de la face irradiée de l'échantillon d'aluminium.

Les bombardements ioniques semblent ne pas avoir modifié la topographie de la surface de l'échantillon d'aluminium. Ceci est en bon accord avec l'invariabilité de l'influence de l'angle d'incidence sur le rendement au cours du protocole. En effet l'angle moyen d'incidence n'ayant pas été modifié au cours des décapages ionique, le rendement d'émission augmente de la même manière avec l'angle d'incidence à l'état initial et à l'état final. L'érosion ionique a donc permis dans le cas de l'aluminium d'éliminer les contaminants déposés à la surface ainsi que sa couche d'oxyde naturel sans modifier sa surface.

La comparaison entre le comportement de ces deux matériaux permet de vérifier l'implication directe de la topographie de la surface sur leurs rendements d'émission. Dans le cas de l'argent, le bombardement ionique entraîne une modification de la topographie de surface, qui conduit à une diminution de l'influence de l'angle d'incidence sur son rendement d'émission. Dans le cas de l'aluminium, les bombardements ioniques n'induisent pas de modification de topographie de surface et donc pas de modification de l'influence de l'angle d'incidence sur les rendements.

IV.3. Spectres de pertes d'énergie

L'influence de la contamination naturelle sur les propriétés de rétrodiffusion de l'aluminium a aussi été étudiée par la réalisation de spectres de pertes d'énergie après chaque étape du protocole.

IV.3.1.1. Similitudes entre spectres de pertes d'énergie de l'Ag et de l'Al à l'état initial

A l'état initial le spectre de pertes d'énergie est très proche de celui de l'argent. Par conséquent, la ressemblance peut être étendue aux spectres de pertes d'énergie réalisés sur des espèces carbonées faiblement organisées réalisées par Richter [101] et Kulik [100] et déjà présentés dans la partie III.3.2. Les similitudes entre les dérivés des spectres de pertes d'énergie réalisées sur les deux échantillons techniques confirment cette tendance. Elles sont représentées sur la Figure 108. Les deux dérivées sont nulles aux alentours de 3,3 eV; cela signifie que l'énergie du maximum du premier pic est la même pour les deux matériaux. L'intensité de la dérivée en revanche est supérieure dans le cas de l'argent. Le second pic est dissymétrique et de très faible intensité avec un maximum difficile à déterminer, aux alentours de 6,9-7,1 eV pour les deux matériaux. Il est en partie dissimulé par la remontée du troisième pic très étalé qui commence à partir de 5 eV et atteint son maximum à 24 eV pour l'argent et 23 eV pour l'aluminium. La principale différence entre les deux dérivées est la présence d'un léger pic dans le cas de l'aluminium à environ 15,5 eV. Ce pic est bien présent et très important sur le spectre de l'aluminium pur. Il est donc fort probable que ce pic visible sur l'échantillon technique soit le même que pour l'échantillon 'pur' mais très atténué par la présence de contamination à sa surface.

Les similitudes entre les spectres des deux matériaux à l'état initial tendent à indiquer que l'hypothèse selon laquelle les spectres de pertes d'énergie réalisés sur des matériaux contaminés sont principalement caractéristiques de la couche de contamination est la plus probable. Elle serait cependant nuancée par une influence faible mais visible du matériau sous la couche de contamination dans le cas de l'aluminium (pic à 15,5 eV), peut être liée à la rugosité du matériau entraînant une couche de contamination ait une épaisseur non régulière laissant apparaître le matériau pur. Cette hypothèse est confortée par l'évolution du pic à 3,3 eV (Figure 109). Dans le cas de l'argent il a été déterminé dans la partie 4.3.1 qu'il n'était pas caractéristique de l'argent mais de la couche de contamination. Dans le cas de l'aluminium ce pic à 3,3 eV disparaît quasiment après l'étape d'érosion n° 8, lorsque l'alumine est majoritaire

à la surface et le carbone en concentration bien moins importante qu'à l'état initial. Ceci corrobore les observations faites sur l'argent.

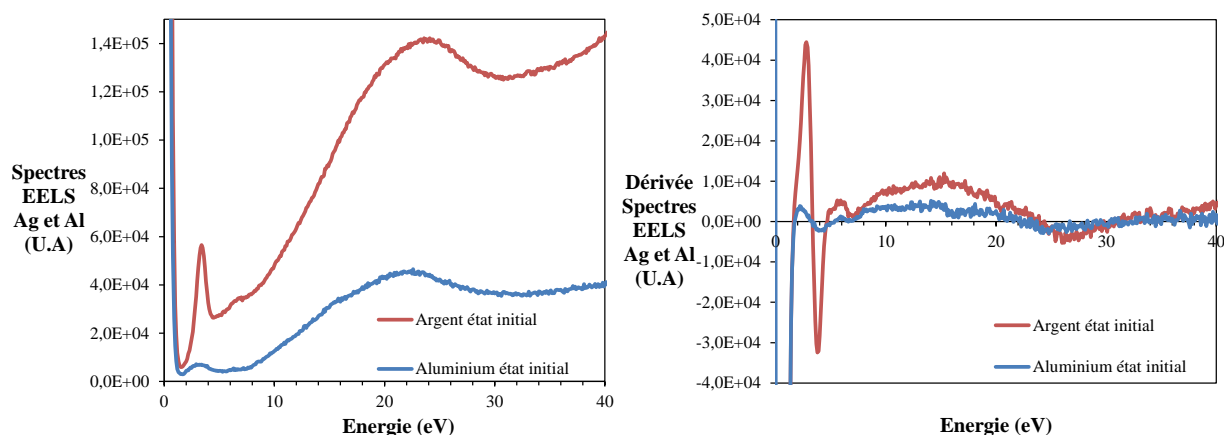


Figure 108. Comparaison des spectres de pertes d'énergie et de la dérivée des spectres de l'argent et de l'aluminium à l'état initial

IV.3.1.2. Évolution des spectres de pertes d'énergie au cours du protocole

De manière similaire au cas de l'argent, les spectres de pertes d'énergie réalisés sur l'aluminium évoluent peu lors des 9 premières étapes d'érosion. Cela correspond aux étapes pour lesquelles la surface de l'échantillon est constituée en majorité de composés carbonés. Ces spectres sont représentés sur la Figure 109. De l'état initial jusqu'à l'étape 9, les spectres présentent des pics à 3,3 eV, 7,2 eV, 15,4 eV ainsi qu'à 23 eV (24 eV pour l'argent). Le pic à 23 eV se déplace de ± 2 eV en fonction des étapes d'érosion. Cela indique que les espèces responsables de la rétrodiffusion de ces électrons subissent des changements de structure électronique en raison des bombardements ioniques successifs. En revanche, le pic à 15,4 eV ne subit aucun déplacement au cours de ces 10 premières étapes. De plus, il est le seul pic qui ne soit pas présent sur le spectre de pertes d'énergie de l'argent. Ces deux observations montrent que ce pic est caractéristique d'une perte d'énergie engendrée dans l'aluminium pur.

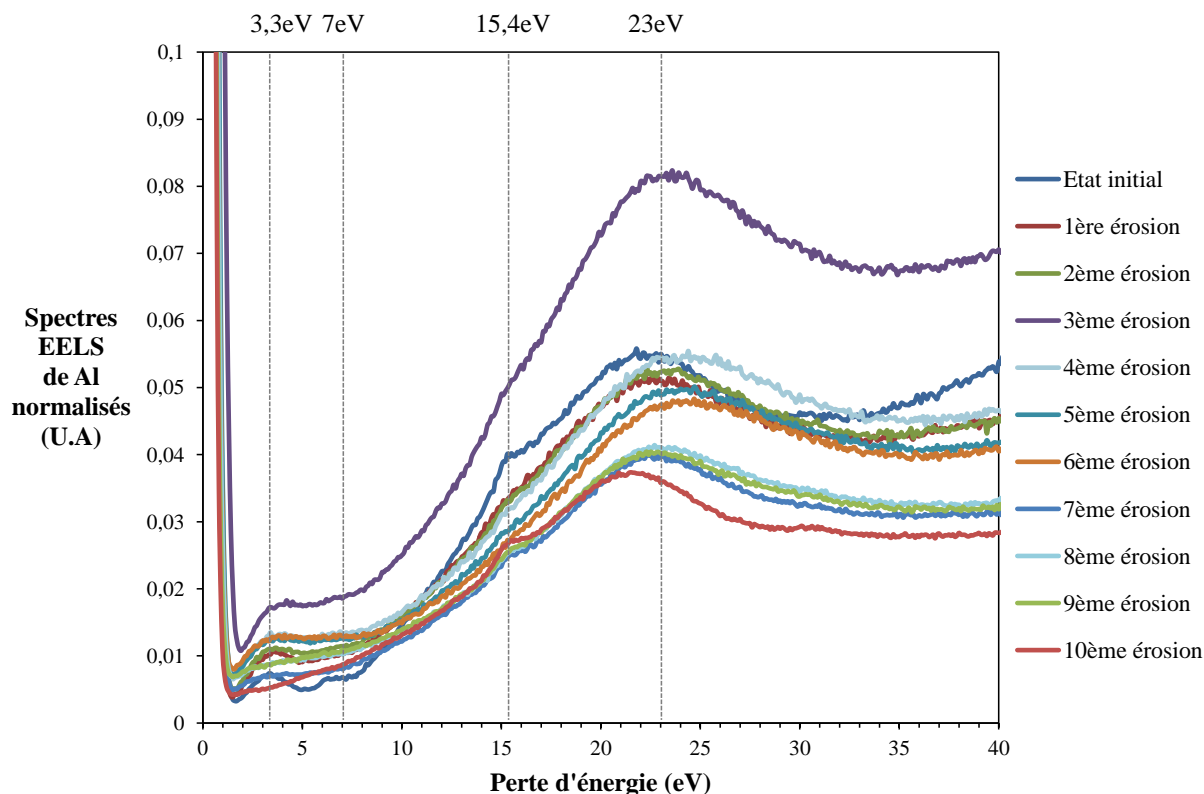


Figure 109. Spectres de pertes d'énergie de l'échantillon d'aluminium normalisé par rapport à l'intensité du pic d'électrons rétrodiffusés élastiques pour l'état initial et après les étapes d'érosion n° 1 à 10

L'évolution des spectres de pertes d'énergie à partir de l'étape n° 10 jusqu'à la 14^{ème} est représentée sur la Figure 111. L'apparition progressive des pics de l'aluminium pur est observée au cours des étapes n° 11, 12 et 13. Pour des raisons de clarté, les spectres de pertes d'énergie à l'état initial, après l'étape n° 10 et à l'état final sont représentés sur la Figure 112. Le pic à 15,4 eV visible sur les spectres de l'échantillon exposé à l'air et après toutes les étapes d'érosion et donc bien caractéristique de l'aluminium pur. Le spectre de l'état intermédiaire (étape n° 10), est plus proche du spectre de l'état initial que de l'échantillon 'pur'. Dans le cas de l'argent, il était plus proche de celui de l'argent pur. Cela peut s'expliquer par le fait qu'après la 10^{ème} étape d'érosion, dans le cas de l'argent, l'échantillon était en grande partie 'nettoyé' et présentait donc une forte quantité d'argent pur à la surface. En revanche, dans le cas de l'aluminium dont le taux d'érosion est plus faible, la surface de l'échantillon présente toujours une forte concentration en alumine et en carbone après l'étape n° 10. Après cette 10^{ème} étape, le pic à 3,3 eV n'est plus présent, en revanche les pics à 31 eV et 46,4 eV commencent à apparaître. Stará [45] a acquis des spectres de pertes d'énergie sur de l' Al_2O_3 naturelle à plusieurs énergies incidentes. Le spectre acquis avec une énergie incidente de 2 keV est comparé sur la Figure 110 au spectre de pertes d'énergie de la 10^{ème}

étape. Le spectre obtenu par Stara est volontairement décalé en ordonnées pour des raisons de clarté. Les deux spectres sont très similaires. Cela est donc très cohérent avec le fait qu'après cette 10^{ème} étape, l' Al_2O_3 soit majoritaire à la surface.

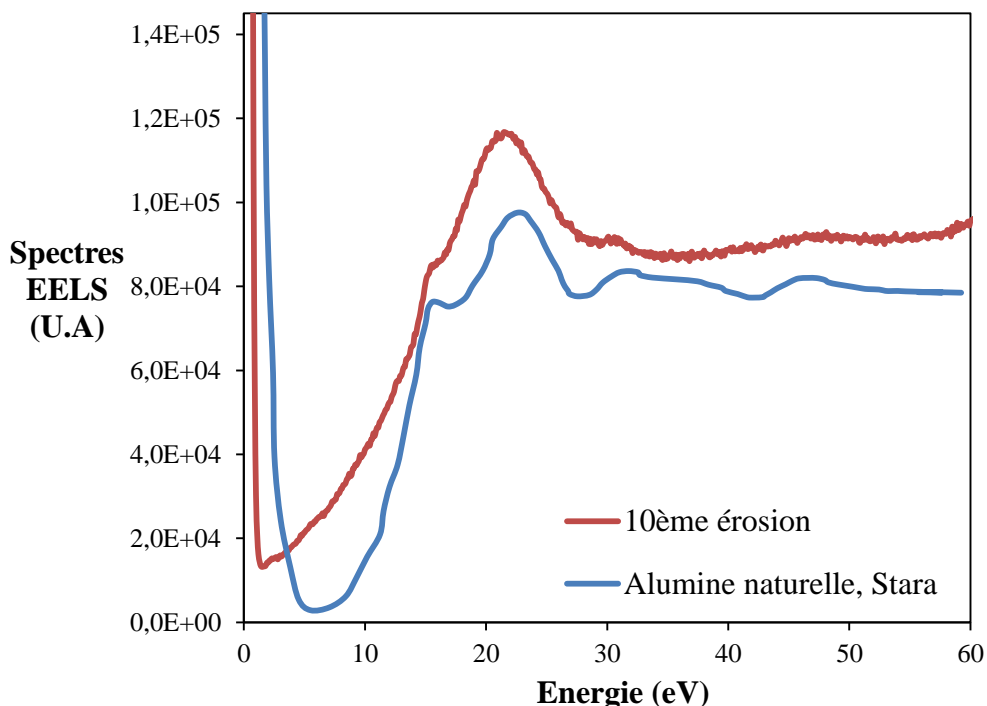


Figure 110. Comparaison entre le spectre de pertes d'énergie après la 10^{ème} étape et celui acquis par Stara sur de l'alumine naturelle.

Après les 13^{ème} et 14^{ème} étape, et donc lorsque l'échantillon d'aluminium est nettoyé, de nombreux pics apparaissent. Le pic à 11,4 eV correspond à l'excitation d'un plasmon de surface. Le plasmon de volume est excité avec une énergie de 15,4 eV; c'est le pic le plus intense du spectre. Les pics suivants (31 eV, 46,4 eV 61,8 eV et 77,2 eV) présentent un décalage de 15,4 eV environ par rapport au pic précédent correspondant à des électrons qui ont cédé de l'énergie pour exciter deux, trois, quatre et cinq plasmons de volume avant de s'extraire du matériau. Ils peuvent être considérés comme des harmoniques. Les combinaisons entre excitation de plasmon de surface et de volume sont aussi visibles avec les pics à 26,5 eV et 42 eV. Ils sont plus facilement distingués sur la dérivée du spectre (non représentée). Le pic à 26,5 eV correspond à une excitation de plasmon de volume et de surface (11,4 eV + 15,4 eV). Le pic à 42 eV correspond à deux excitations de plasmon de volume et un plasmon de surface (15,4 eV + 15,4 eV + 11,4 eV).

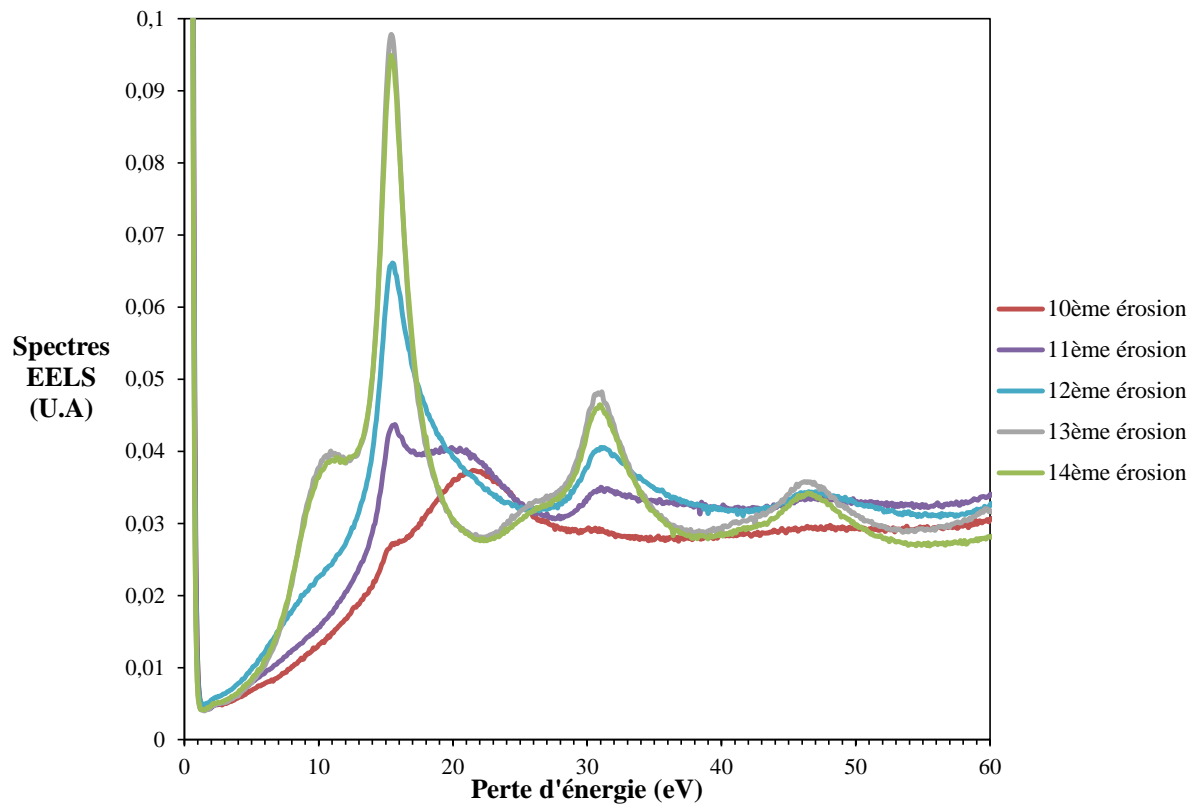


Figure 111. Spectres de pertes d'énergie de l'échantillon d'aluminium normalisé par rapport à l'intensité du pic d'électrons rétrodiffusés élastiques pour l'état initial et après les étapes d'érosion n° 10 à 14

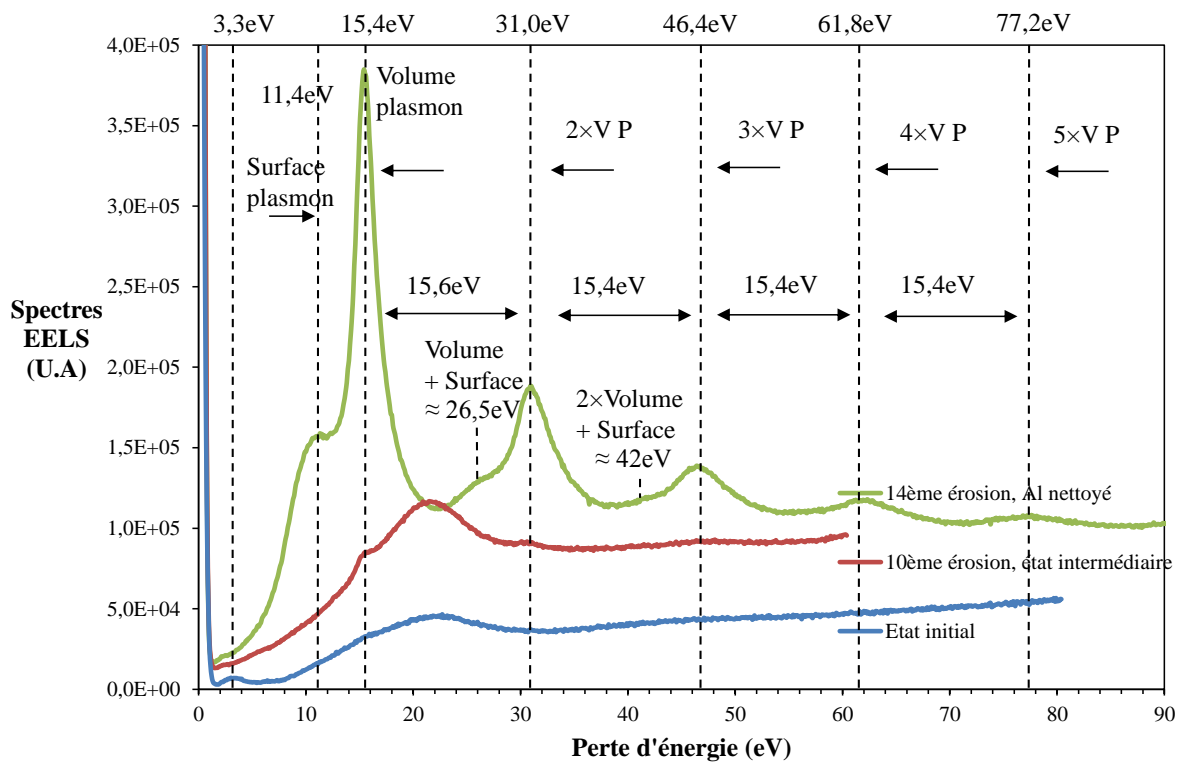


Figure 112. Evolution du spectre de pertes d'énergie d'Al pour trois étapes du protocole. $E=1989\text{eV}$. Spectres bruts.

Le spectre de l'aluminium nettoyé est comparé à ceux acquis par Paparazzo [6] (aluminium décapé) et Tougaard [107] (aluminium évaporé sous UHV) sur de l'aluminium pur. Ces trois spectres expérimentaux sont en très bon accord ce qui confirme que le décapage ionique a bien permis d'obtenir un échantillon d'aluminium extrêmement proche d'un aluminium pur. La comparaison est aussi faite sur la Figure 113 avec le spectre de pertes d'énergie de l'aluminium pur obtenu par le modèle de type Monte-Carlo OSMOSEE.

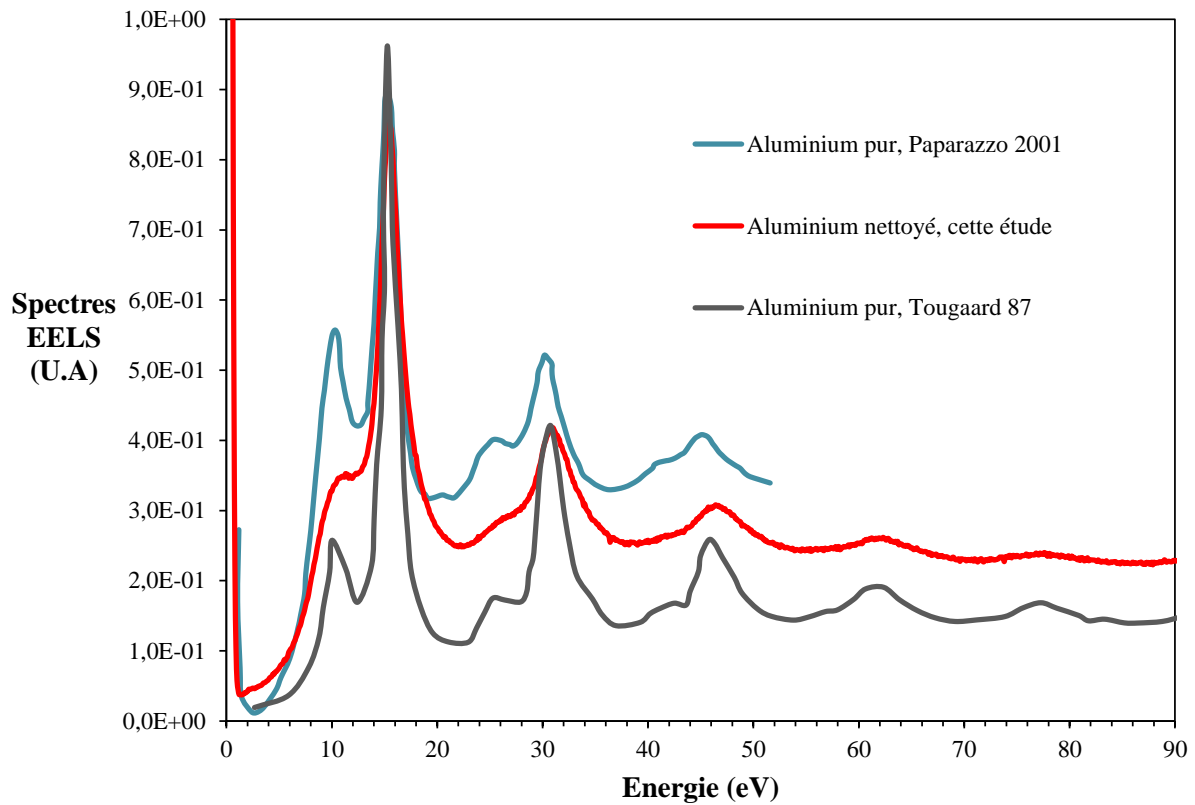


Figure 113. Comparaison du spectre en énergie acquis sur l'échantillon d'aluminium nettoyé (14^{ème} étape) et les spectres acquis sur de l'aluminium pur par Tougaard et Paparazzo.

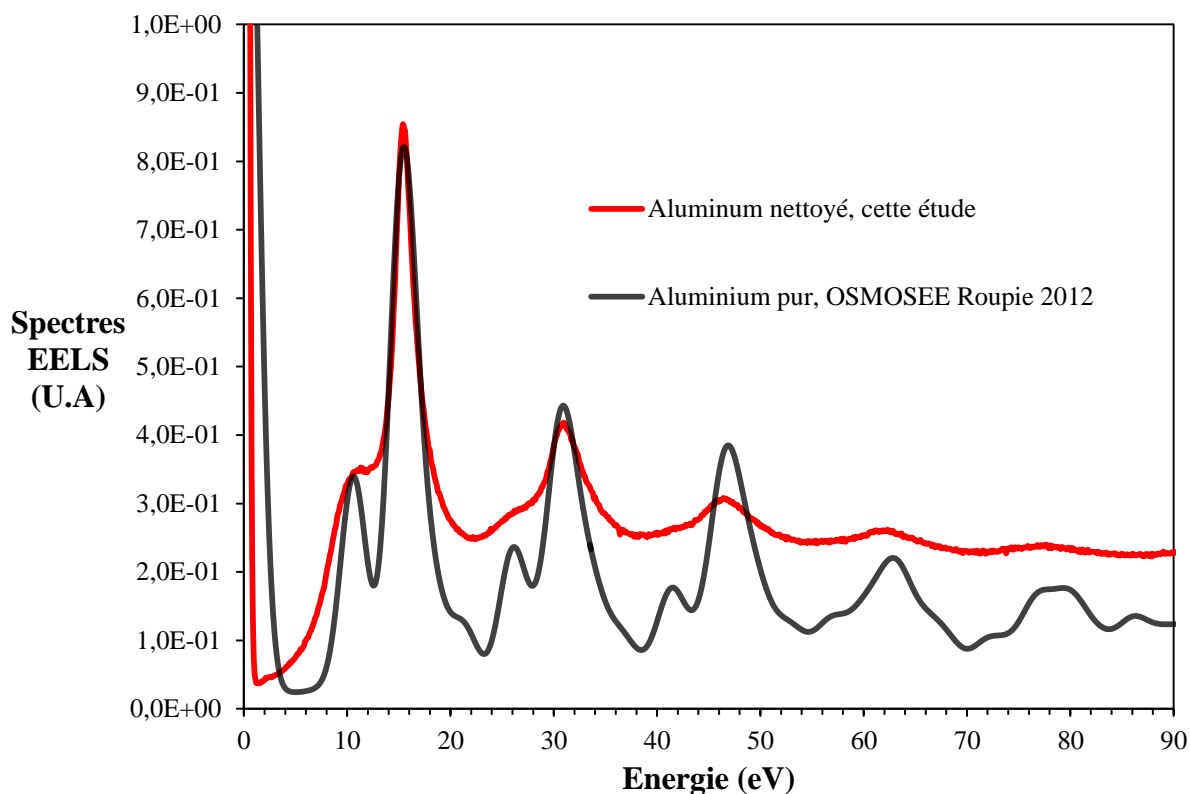


Figure 114. Comparaison du spectre de pertes d'énergie acquis sur l'échantillon d'aluminium nettoyé (14^{ème} étape) et du spectre calculé sur de l'aluminium pur Roupie 2012

L'évolution des spectres de pertes d'énergie au cours du protocole met en évidence de manière similaire au cas de l'argent que ces spectres sont majoritairement caractéristiques de la couche de contamination pour un matériau exposé à l'air et non du matériau sous-jacent. Parmi les espèces qui composent la couche de contamination, seuls les composés carbonés semblent avoir une influence sur les propriétés de rétrodiffusion de l'aluminium. En effet, l'élimination de la couche d'eau superficielle n'apporte pas de changements significatifs sur les spectres contrairement à son effet sur les rendements d'émission. Cela est probablement dû au poids atomique de l'hydrogène qui induit un taux de rétrodiffusion faible ainsi qu'à la faible épaisseur de la couche d'eau.

IV.4. Spectres d'émission électronique

Les spectres d'émission de l'aluminium ont été acquis avec les mêmes réglages expérimentaux et aux mêmes énergies que dans le cas de l'argent afin de pouvoir comparer l'influence de la contamination sur les spectres des deux métaux.

Sur la Figure 115 sont représentés les spectres d'émission de l'échantillon d'aluminium pour les énergies incidentes de 20 et 40eV pour l'état initial, après la 7^{ème}

érosion et après la 14^{ème} érosion. Ces spectres sont normalisés par rapport à l'intensité du pic élastique. Un déplacement du maximum du pic d'émission des électrons secondaires vers les hautes énergies au cours du protocole est observé, que ce soit pour une énergie de 20 ou 40eV ainsi que pour toutes les énergies incidentes choisies dans le cadre du protocole. Pour une énergie incidente de 40eV, le maximum du pic des électrons secondaires se situe à 3,2eV à l'état initial, 4,8eV après la 7^{ème} étape d'érosion et 5,6eV à l'état final. Cette tendance est à l'opposé des observations faites sur l'échantillon d'argent. En revanche, le ratio entre nombre d'électrons secondaires et rétrodiffusés augmente au profit des électrons rétrodiffusés au cours du protocole tout comme dans le cas de l'argent. Une augmentation légère du nombre d'électrons rétrodiffusés inélastiques dans les 10eV précédents le pic élastique est visible au cours du protocole. Ceci est dû à l'augmentation du taux de rétrodiffusion puisque les contaminants légers sont remplacés à la surface par un élément plus lourd. Dans le cas de l'aluminium, l'écart entre le numéro atomique du carbone, élément majoritaire de la couche de contaminants, et l'aluminium, est plus faible que dans le cas de l'argent. L'augmentation du nombre d'électrons rétrodiffusés inélastiques au cours du protocole est donc plus faible que dans le cas de l'argent.

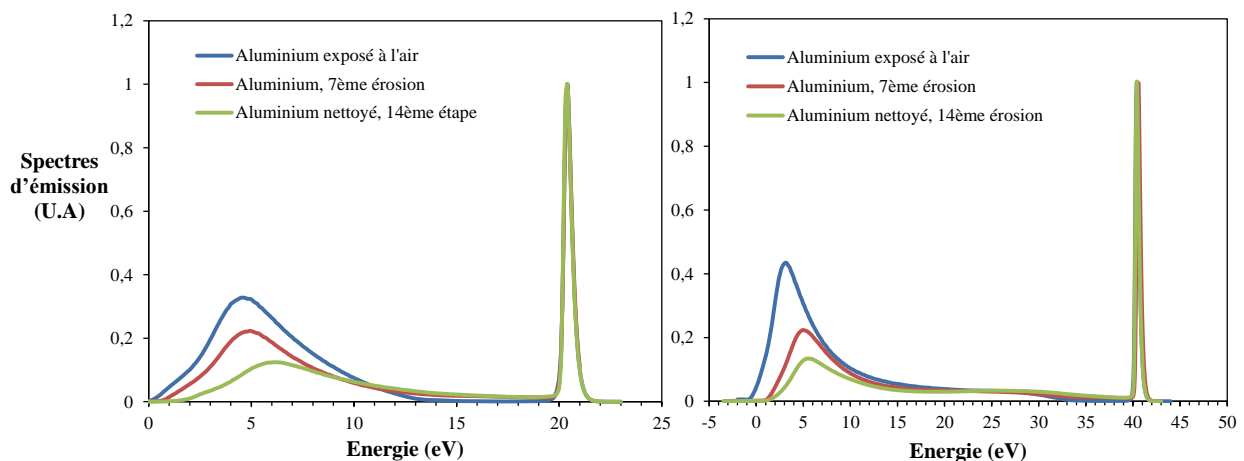


Figure 115. Comparaison des spectres d'émission de l'aluminium à 20 eV (gauche) et 40 eV (droite) pour trois étapes du protocole. Les spectres sont normalisés par rapport à l'intensité du pic élastique

Les spectres d'émission des échantillons d'argent et d'aluminium à l'état initial et à l'état final pour une énergie de 40 eV sont représentés la Figure 116. Ces spectres sont normalisés par rapport à l'intensité du pic d'électrons rétrodiffusés. A l'état initial, les spectres des deux matériaux présentent des allures très similaires. Cela semble cohérent puisque les compositions de surface des deux échantillons sont très proches à l'état initial. Les électrons secondaires commencent à être émis avec une énergie équivalente pour les deux matériaux. La principale différence entre ces deux spectres réside dans l'intensité du pic

d'électrons secondaires qui est supérieure dans le cas de l'aluminium. Cela peut être lié au fait que le rendement d'émission de l'échantillon d'aluminium soit légèrement supérieur à celui de l'échantillon d'argent bien que la nature de leur surface soit très proche.

Concernant les matériaux nettoyés, une différence nette d'allure de pic d'électrons secondaires est observée. Le maximum du pic est positionné à une énergie plus importante dans le cas de l'aluminium que dans le cas de l'argent. La distribution des électrons secondaires émis est donc différente dans ces deux matériaux. Ceci est vrai qu'il s'agisse de faibles énergies incidentes ou d'une énergie incidente élevée (1980 eV, non représentée). Les spectres des deux matériaux ne débutent pas à la même énergie contrairement à l'état initial. En effet, les premiers électrons sont émis avec une énergie de 0,3 eV dans le cas de l'argent et de 1,2 eV dans le cas de l'aluminium. Cela correspond donc à un décalage de 0,9 eV environ qui ne peut pas être expliqué par une différence de travail de sortie pour ces deux matériaux puisque l'argent et l'aluminium ont un travail de sortie proche de 4,3 eV (Ag polycristallin [108], Al [109]).

En considérant la fin du pic d'électrons secondaires par le point du spectre où débute un plateau, la distribution énergétique du pic d'électrons secondaires est plus large dans le cas de l'aluminium que dans le cas de l'argent. Le pic s'arrête aux alentours de 9 eV pour l'argent et de 17 eV pour l'aluminium. Le pic d'électrons secondaires de l'argent s'étale donc sur 8,7 eV et sur 15,8 eV dans le cas de l'aluminium. Alors qu'un pic en perte d'énergie caractéristique de l'excitation d'un plasmon de surface est visible pour l'échantillon d'argent nettoyé, aucun pic de perte d'énergie n'est présent dans le cas de l'échantillon d'aluminium.

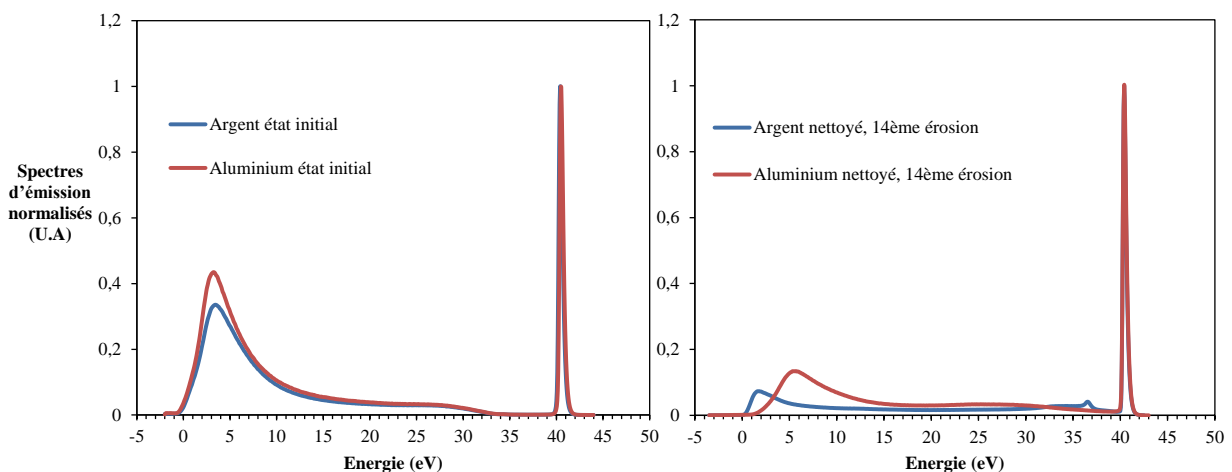


Figure 116. Spectre d'émission des échantillons d'aluminium et d'argent pour une énergie d'incidence de 40 eV à l'état initial (gauche) et à l'état final (droite)

Le ratio entre quantité d'électrons secondaires et rétrodiffusés élastiques est une valeur particulièrement importante lors des simulations de type Multipactor. Ce ratio a donc été

déterminé expérimentalement à partir des spectres d'émission de l'aluminium nettoyé puis a été comparé en fonction de l'énergie incidente au ratio calculé par Pierron [75] sur l'aluminium pur via les simulations de type Monte-Carlo du logiciel OSMOSEE. Cette comparaison a permis d'évaluer la cohérence du ratio mesuré expérimentalement par rapport aux valeurs théoriques. Certains doutes ont été soulevés dans la partie III.3.3 concernant la validité de l'interprétation de ces ratios entre électrons secondaires et électrons rétrodiffusés élastiques déterminés expérimentalement. Ces doutes sont liés à des interrogations sur la capacité de l'analyseur à capter les électrons secondaires et rétrodiffusés élastiques de manière représentative de leur ratio réel. Les ratios mesurés expérimentalement et calculés par Pierron sont comparés sur la Figure 117 pour des énergies de 5, 10, 15, 20, 30, 40 et 50 eV. Ces ratios ont été déterminés en divisant l'aire sous le pic d'électrons rétrodiffusés élastiques par l'aire sous le reste du spectre. Cela signifie que ce ratio est le rapport entre la quantité d'électrons rétrodiffusés élastiques et les électrons secondaires et électrons rétrodiffusés inélastiques confondus.

Indépendamment des spectres mesurés expérimentalement ou des spectres calculés par Pierron, les ratios diminuent avec l'augmentation de l'énergie incidente. Ceci est cohérent puisqu'aux très faibles énergies d'incidence, les électrons incidents possèdent peu d'énergie et produisent donc peu d'électrons secondaires avec une énergie suffisante pour s'extraire du matériau. Bien qu'évoluant suivant la même tendance, les valeurs expérimentales et calculées diffèrent d'un facteur 6 pour une énergie incidente de 5 eV. En revanche, lorsque les énergies incidentes augmentent, l'écart entre les deux ratios se réduit. Pour une énergie incidente de 30eV ce rapport n'est plus que de 2. L'écart écart semble se creuser à partir d'une énergie de 50eV, cependant il est impossible de déterminer le ratio expérimental pour des énergies supérieures à 50eV car les spectres ont été acquis séparément pour les électrons secondaires et pour les électrons rétrodiffusés élastiques et avec des réglages de l'analyseur différents. Cette analyse n'a pas été réalisée dans le cas de l'argent car le modèle OSMOSEE n'est pas encore valide pour ce matériau.

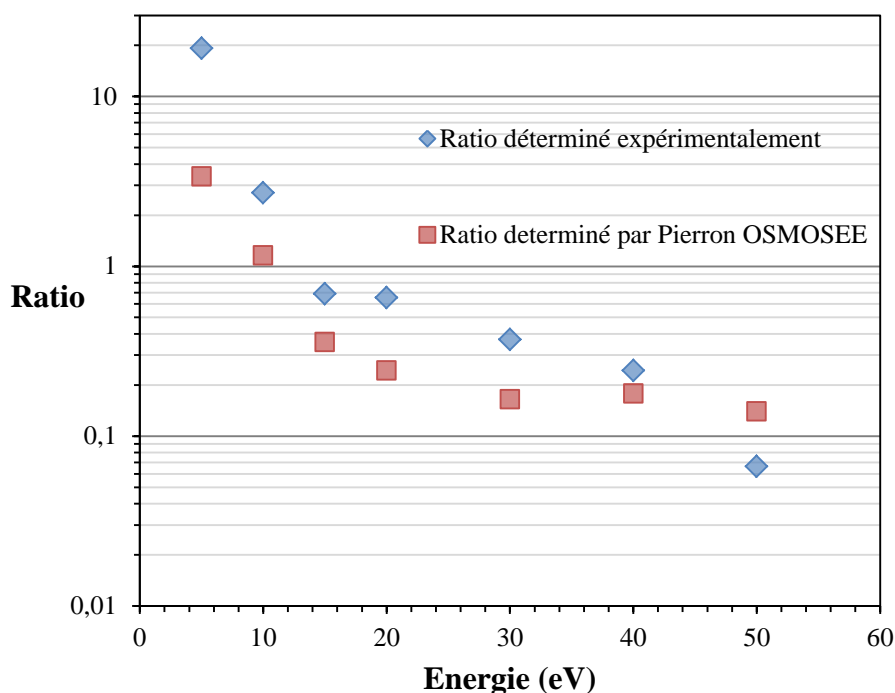


Figure 117. Comparaison des ratios entre électrons rétrodiffusés élastiques et électrons secondaires additionnés aux électrons rétrodiffusés inélastiques en fonction de l'énergie incidente à partir des spectres d'émission acquis expérimentalement et calculés par Pierron [75], respectivement sur de l'aluminium nettoyé et pur

IV.5. Synthèse

Ce chapitre a permis d'étudier l'influence de la couche de contamination sur les propriétés d'émission d'un échantillon d'aluminium exposé à l'air. Cette contamination constituée d'une fine couche d'eau à la surface ainsi que d'une couche plus épaisse de composés carbonés, subit des évolutions très similaires à celle détectées sur l'échantillon d'argent. Ces observations montrent que ces contaminants déposés naturellement à la surface des deux matériaux sont très proches chimiquement. Si ces deux métaux relativement différents l'un de l'autre (puisque l'un présente une couche de passivation (Al_2O_3) et l'autre non) présentent de propriétés d'émission similaires dans leur état initial, cela signifie que l'hypothèse d'une couche de contamination universelle peut être étendue à d'autres métaux exposés à l'atmosphère. Cela permettrait d'expliquer en partie les fortes similitudes de rendement d'émission de ces métaux exposés à l'air.

Les évolutions de rendement d'émission de l'échantillon d'aluminium au cours du protocole sont plus riches que dans le cas de l'argent à cause de la présence de la couche d'oxyde d'aluminium naturel. Le lien a clairement été établi entre la présence d'alumine à la surface et sa répercussion directe sur le rendement d'émission. Un déphasage entre la

détection de la présence d'alumine et ses effets sur le rendement a été observé et expliqué par la différence de profondeur moyenne d'échappement des électrons Auger et des électrons secondaires. Lorsque l'échantillon d'aluminium est considéré comme nettoyé, son rendement d'émission n'est pas stable, contrairement au cas de l'argent. Il augmente fortement à cause de la cinétique rapide de formation d'oxyde d'aluminium à sa surface, malgré l'environnement sous ultravide.

Contrairement au cas de l'argent, les bombardements ioniques successifs n'ont pas induit de modification de topographie de surface sur l'échantillon d'aluminium. L'influence de l'angle d'incidence des électrons sur le rendement d'émission en est donc restée inchangé au cours du protocole.

Les spectres de pertes d'énergie témoignent aussi de ces évolutions de composition de surface. La ressemblance entre les spectres réalisés sur les échantillons initiaux d'argent et d'aluminium conforte l'hypothèse d'une couche de contamination chimiquement très proche pour les métaux exposés à l'air. Une évolution progressive d'un spectre de pertes d'énergie caractéristiques des composés carbonés vers un spectre caractéristique de l'aluminium est observée lors de l'élimination de la contamination de surface.

La distribution énergétique des électrons émis est aussi affectée par l'élimination de la contamination de surface. L'énergie du maximum du pic des électrons secondaires se décale vers les hautes énergies. Il se déplace par exemple pour une énergie incidente de 20eV de 3,2eV à l'état initial vers 5,6eV à l'état final. Cette tendance est à l'opposé de celle observée pour l'échantillon d'argent. Les distributions énergétiques des électrons secondaires étaient très proches pour ces deux matériaux à l'état initial mais deviennent très différentes lorsque les matériaux sont considérés comme nettoyés. Le pic d'électrons secondaires de l'argent pur est moins large que celui de l'aluminium pur.

Chapitre V. Extraction des paramètres de modélisation du rendement d'émission et conséquences des évolutions de paramètres physiques sur le seuil de déclenchement de l'effet Multipactor

Les logiciels de simulation de l'effet Multipactor s'appuient sur des modèles de rendement d'émission analytiques. Ces modèles nécessitent quelques paramètres d'entrée, tel que le maximum de rendement d'émission (σ_{max}), l'énergie d'incidence correspondante à ce maximum (E_{max}). L'objectif de ce chapitre est de répondre à ce besoin en utilisant les résultats obtenus sur les évolutions du rendement des deux matériaux au cours du protocole. Les courbes de rendement mesurées à plusieurs angles d'incidence sur l'échantillon d'argent et d'aluminium ont été ajustées avec le modèle de fit d'Agarwal. Ce modèle est utilisé dans la communauté Multipactor pour implémenter les courbes de rendement d'émission de matériau dans les simulations d'estimation de seuil de déclenchement d'effet Multipactor.

Les évolutions de paramètres physiques (E_{c1}) et de rendement observés au cours du protocole ont ensuite été confrontées à leurs potentielles répercussions sur le seuil de déclenchement de l'effet Multipactor.

V.1. Extraction des paramètres du modèle d'émission électronique d'Agarwal.

Le modèle d'Agarwal [110] permet de retracer des courbes de rendement d'émission secondaire à partir de seulement 3 paramètres. Ces paramètres peuvent être utilisés pour implémenter les courbes de rendement dans des modèles de simulation de Multipactor. Le but est de fournir le jeu de paramètres d'Agarwal ajustés avec les mesures de rendement d'émission expérimentales réalisées sur les échantillons d'argent et d'aluminium exposés à l'air et nettoyés. La variation de ces paramètres en fonction de l'angle d'incidence a été également paramétrée. Ces ajustements ont été réalisés avec les mesures de rendement d'émission des deux matériaux effectuées aux angles d'incidence de 0°, 20°, 40°, 50° et 60°.

L'expression du modèle d'Agarwal est énoncée dans l'Eq. V-1 suivante :

$$EEY_{agarwal} = \sigma_{max} \frac{\alpha \frac{E}{E_{max}}}{\alpha - 1 + \left(\frac{E}{E_{max}}\right)^\alpha} \quad \text{Eq. V-1}$$

Avec :

- σ_{\max} , le rendement d'émission maximal
- E , l'énergie incidente
- α , un facteur de puissance

Un terme supplémentaire R a été additionné à l'expression originale d'Agarwal afin d'obtenir des ajustements plus cohérent. Il pourrait être considéré comme un rendement de rétrodiffusion bien qu'il n'ait pas réellement de sens physique dans cette équation. L'expression utilisée pour les ajustements est donc la suivante :

$$EEY = R + \sigma_{\max} \frac{\alpha \frac{E}{E_{\max}}}{\alpha - 1 + \left(\frac{E}{E_{\max}}\right)^\alpha} \quad \text{Eq. V-2}$$

L'ajustement des courbes de rendements d'émission a été réalisé par la méthode des moindres carrés.

V.1.1.Extraction des paramètres d'Agarwal dans le cas de l'argent

Les courbes de rendement d'émission ont été ajustées à l'état initial et final car les paramètres extraits permettront de retracer les courbes de rendements d'émission :

-Du matériau exposé à l'air, correspondant au matériau testé au sol sans protocole de nettoyage spécifique dans des caissons à vide ou la pression résiduelle est dans les meilleurs des cas de l'ordre de 10^{-7} mbar,

-Du même matériau nettoyé, correspondant à une limite vers laquelle tendra probablement le même matériau après une longue exposition dans le vide spatial avec un long maintien à des températures de fonctionnement de l'ordre de 120°C à 200°C accélérant le dégazage.

Les courbes de rendement d'émission expérimentales ajustées à l'état initial sont représentées sur la Figure 118. Le rendement maximal ainsi que la position de E_{\max} sont très bien reproduits. En revanche les mesures expérimentales donnent un premier point de *cross-over* aux alentours de 20eV peu importe l'angle d'incidence alors que le modèle s'en écarte jusqu'à 5 eV à incidence normale comme cela est visible sur la Figure 119. Ces écarts s'expliquent par le fait qu'il s'agit d'une zone de très faible énergie incidente dans laquelle les rendements d'émission n'évoluent pas nécessairement de façon linéaires comme cela a été expérimentalement révélé Bronstein [2] et théoriquement reproduit par Roupie [20]. Malgré ces différences, les sommes des moindres carrés des rendements pour les différents angles

d'incidence sont faibles et proches de 0,05, synonyme d'excellente concordance globale entre courbes de rendement calculées et mesurées.

Les valeurs des paramètres extraites dans le cas de l'argent pour l'état initial et l'état final sont résumées dans le Tableau 10.

Incidence (°)	0		20		40		50		60	
Etat de surface	Exposé à l'air	Nettoyé	Exposé à l'air	Nettoyé	Exposé à l'air	Nettoyé	Exposé à l'air	Nettoyé	Exposé à l'air	Nettoyé
σ_{\max}	1,78	1,32	1,84	1,34	2,07	1,41	2,22	1,48	2,35	1,56
E_{\max}	250	717	267	728	315	801	368	853	434	910
α	1,524	1,535	1,523	1,549	1,515	1,558	1,521	1,576	1,537	1,614
R	0,5	0,35	0,52	0,37	0,57	0,42	0,65	0,46	0,8	0,51
Σ Moindre carrés	0,052	0,16	0,054	0,17	0,058	0,23	0,059	0,28	0,046	0,26

Tableau 10. Valeurs des paramètres du modèle d'Agarwal pour ajuster les courbes de rendement sur l'échantillon d'argent

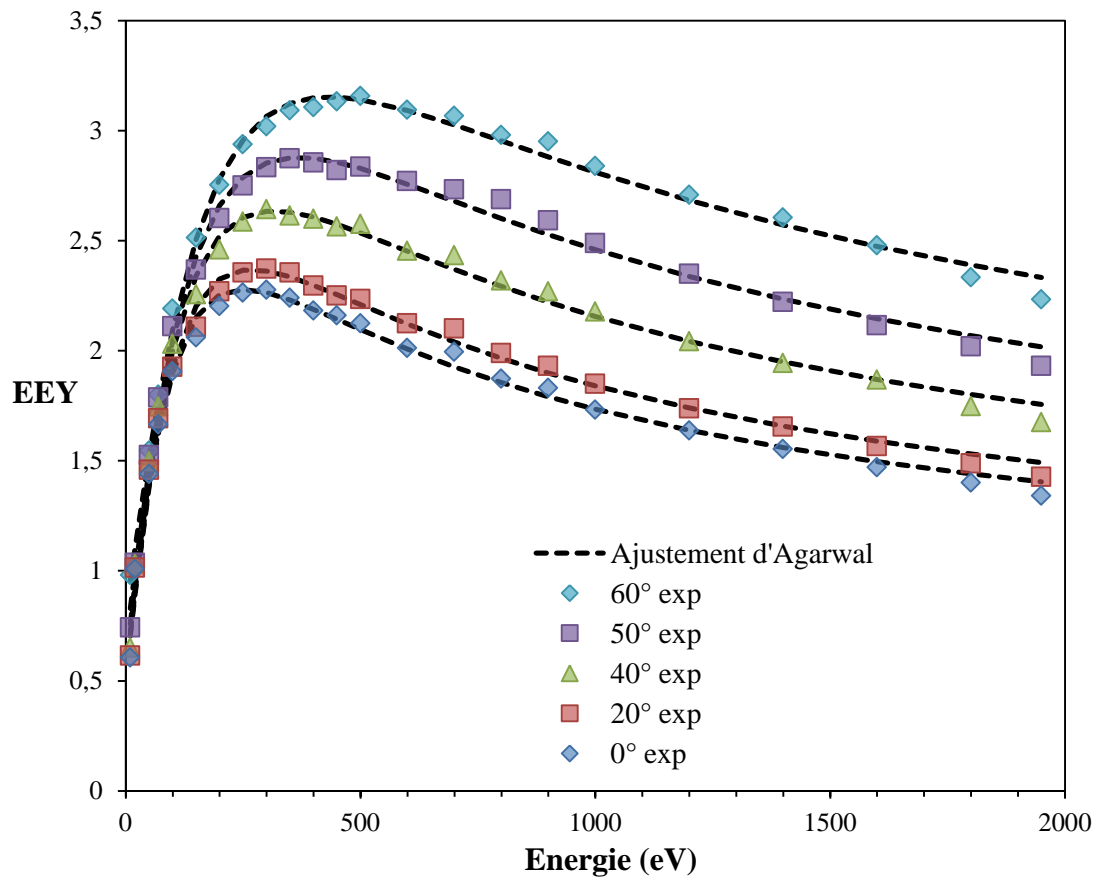


Figure 118. Courbes de rendement d'émission de l'argent à l'état initial ajustées avec le modèle d'Agarwal [110]

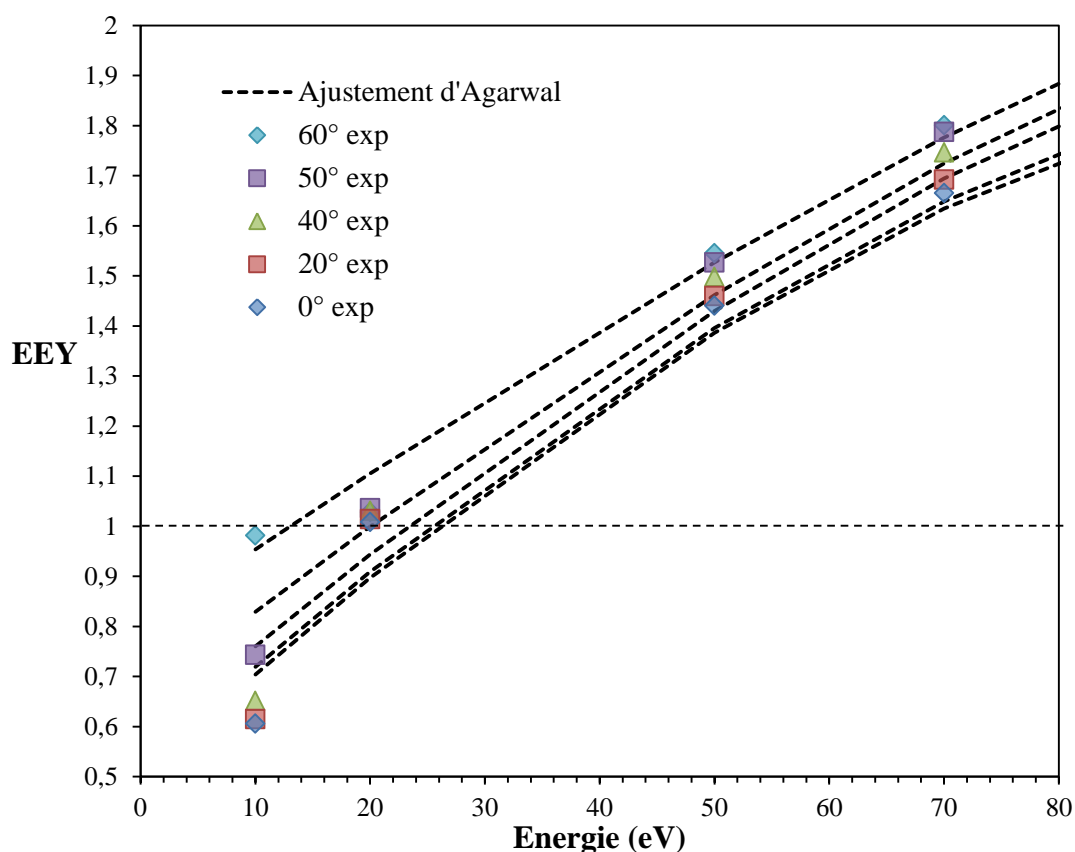


Figure 119. Courbes de rendement d'émission de l'argent à l'état initial ajustées avec le modèle d'Agarwal [110] focalisé sur E_{c1}

L'ajustement des courbes de rendement d'émission pour l'argent nettoyé montre aussi un excellent accord avec les mesures expérimentales. Ces courbes sont représentées sur la Figure 120. Les courbes ajustées ne s'écartent de celles mesurées que pour une énergie incidente inférieure à 50 eV. Cela est lié à l'utilisation de la constante R dans l'expression d'Agarwal. Pour une énergie incidente nulle, le rendement d'émission calculé vaut cette constante R . A titre d'exemple, la somme des moindres carrés pour le rendement d'émission à incidence normale de l'échantillon à l'état initial est d'environ 0,16 si l'écart entre les deux rendements est considéré pour l'énergie incidente de 20 eV. Cette somme est en revanche de 0,003 sans considérer ce point à 20 eV.

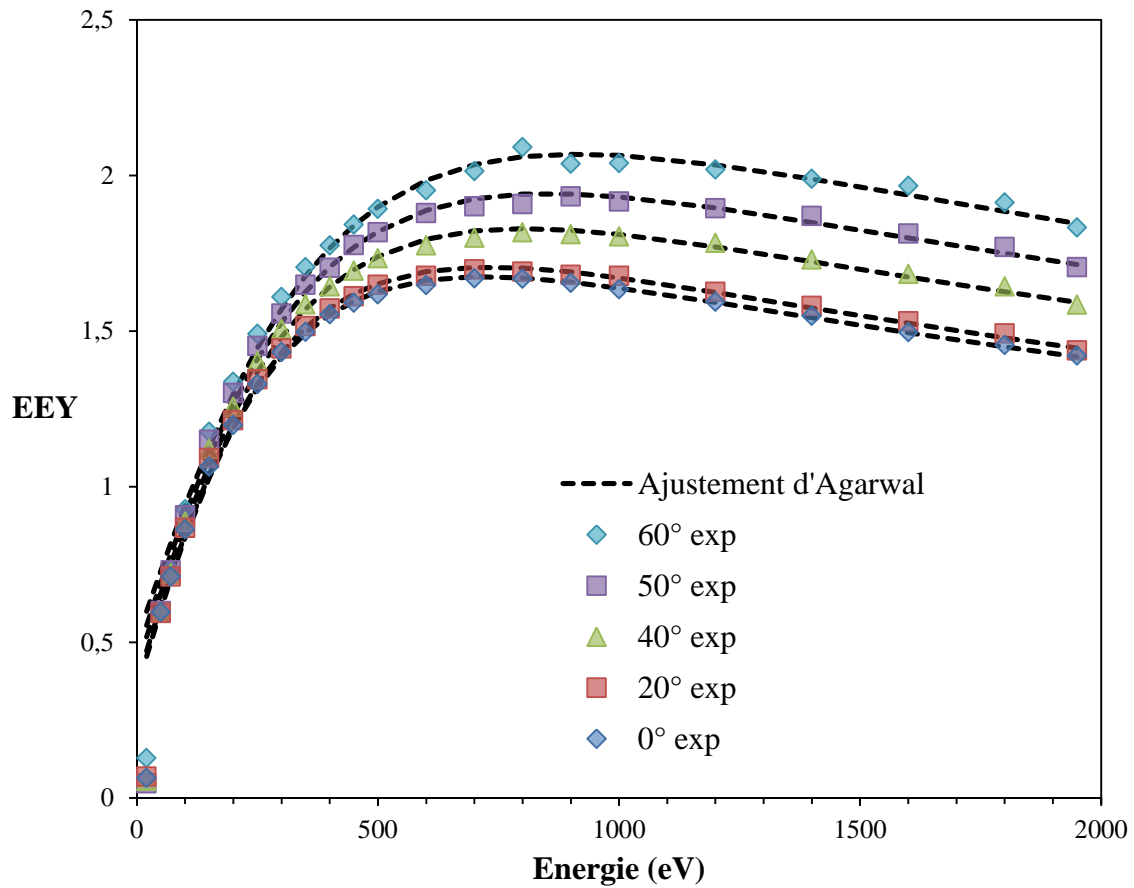


Figure 120. Courbes de rendement d'émission de l'argent à l'état final ajustées avec le modèle d'Agarwal [110]

V.1.1.Extraction des paramètres d'Agarwal dans le cas de l'aluminium

Bien que l'aluminium ne soit pas ou très peu utilisé comme revêtement dans le cadre d'application RF, les rendements d'émission mesurés ont aussi été ajustés avec le modèle d'Agarwal pour l'état initial et l'état final du protocole. L'objectif principal ici est de fournir un jeu de données permettant de valider la simulation Monte-Carlo OSMOSEE et les modèles analytiques très basses énergies développées actuellement à l'ONERA [21]. L'aluminium exposé ou non à l'air est largement utilisé dans divers applications, les données fournies peuvent être d'utilité pour la communauté scientifique de manière plus large.

Les paramètres utilisés pour les ajustements sont résumés dans le Tableau 11. Les courbes de rendements d'émission ajustées sont représentées sur la Figure 121 pour l'état initial et sur la Figure 122 pour l'état final.

Incidence (°)	0		20		40		50		60	
Etat de surface	Exposé à l'air	Nettoyé	Exposé à l'air	Nettoyé	Exposé à l'air	Nettoyé	Exposé à l'air	Nettoyé	Exposé à l'air	Nettoyé
σ_{\max}	1,92	1,08	2,01	1,11	2,22	1,22	2,42	1,36	2,51	1,43
E_{\max}	260	264	275	273	326	302	383	331	476	386
α	1,82	1,51	1,77	1,50	1,68	1,49	1,61	1,42	1,59	1,42
R	0,60	0	0,61	0	0,65	0	0,69	0	0,88	0,09
Σ Moindre carrés	0,14	0,029	0,14	0,026	0,15	0,019	0,14	0,015	0,11	0,0087

Tableau 11. Valeurs des paramètres du modèle d'Agarwal pour ajuster les courbes de rendement l'échantillon d'aluminium

Les ajustements des courbes de rendement à l'état initial sont en bon accord avec les courbes expérimentales. Un décalage de E_{\max} entre le modèle et les courbes expérimentales est cependant observé aux angles d'incidence de 0° et 20° . Il est de 100 eV pour l'angle de 0° et de 50 eV pour l'angle de 20° .

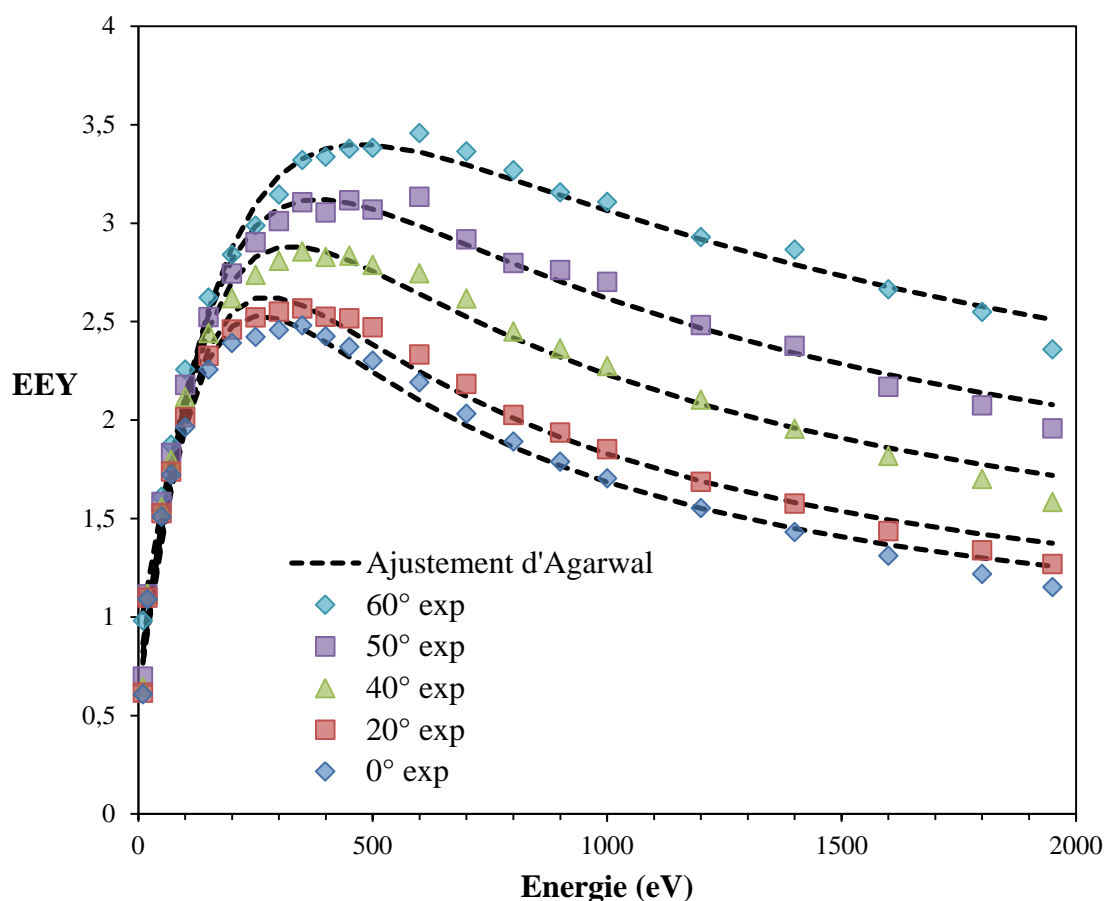


Figure 121. Courbes de rendement d'émission de l'aluminium à l'état initial ajustées avec le modèle d'Agarwal [110]

Les courbes de rendement d'émission de l'état final sont en excellent accord avec le modèle d'ajustement et par conséquent les sommes de moindres carrés sont très faibles, entre 0,029 et 0,0087. Comme cela a déjà été précisé dans le chapitre IV, les rendements à l'état final ne sont pas exactement les rendements de l'aluminium pur compte tenu de la cinétique d'oxydation extrêmement rapide de l'échantillon d'aluminium même sous UHV et du temps écoulé entre l'étape d'érosion et la mesure du rendement d'émission.

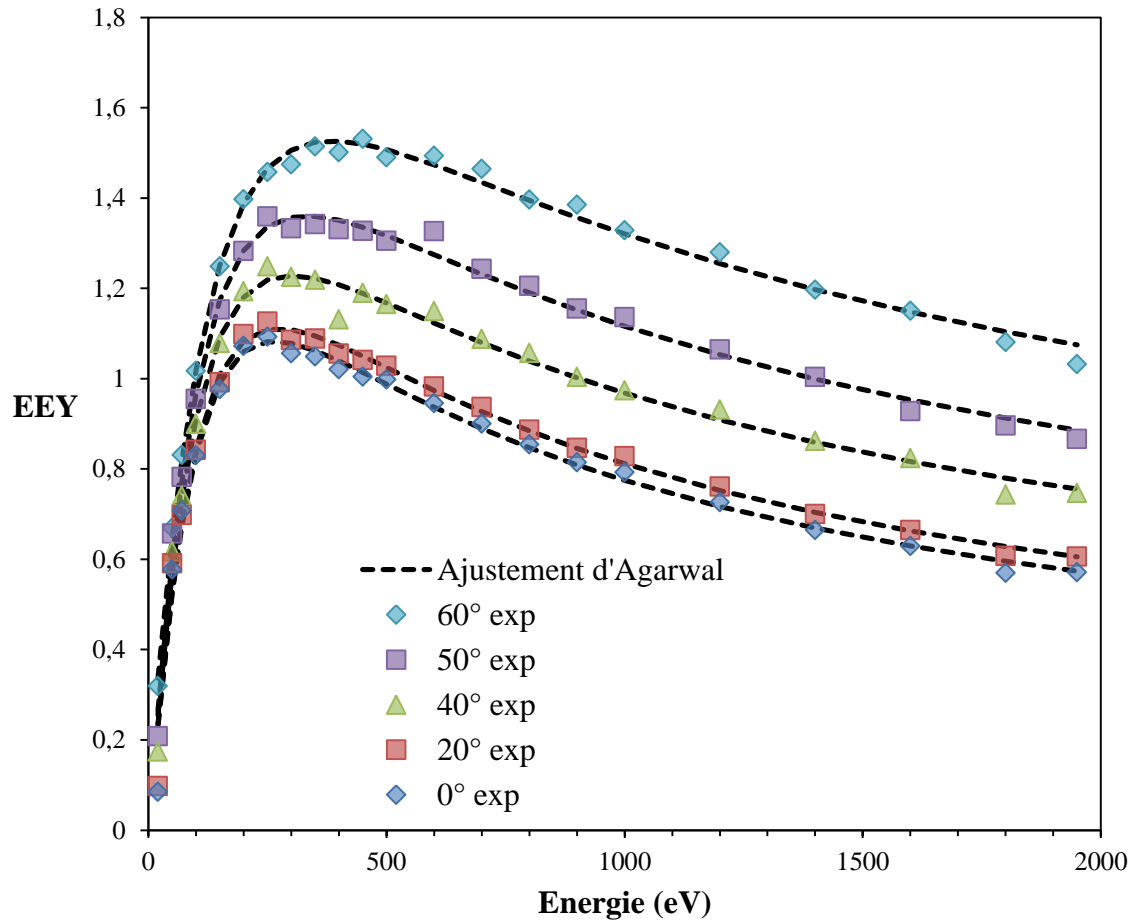


Figure 122. Courbes de rendement d'émission de l'aluminium à l'état final ajustées avec le modèle d'Agarwal [110]

V.2. Influence des paramètres physiques de l'émission secondaire sur le seuil de déclenchement Multipactor

Les évolutions des paramètres physiques observées lors de la réalisation du protocole expérimental sur l'échantillon d'argent sont susceptibles d'avoir des répercussions importantes sur les estimations de seuil de déclenchement de l'effet Multipactor. Le paramètre le plus sensible est l'énergie du premier point de *cross-over*, E_{C1} . En effet, le seuil de déclenchement du Multipactor est extrêmement sensible à ce dernier, comme l'illustre la

Figure 123. Les seuils de déclenchement du Multipactor calculés dans le cadre de la thèse en cours de Nicolas Fil [12] en utilisant le logiciel Spark3D [111] sont représentés en fonction d' E_{c1} . Cette figure illustre la forte variabilité de la puissance maximale circulant dans le guide d'onde à partir de laquelle l'effet Multipactor se déclenche. Pour une valeur d' E_{c1} de 16,6 eV la puissance maximale sans déclenchement de Multipactor est de 212 Watts. Cette puissance peut être augmentée jusqu'à 230 Watts si E_{c1} est de 20,6 eV. Un écart de 4 eV d'énergie de premier point de *cross-over*, permet une augmentation de 18 Watts, soit un gain de puissance théoriquement admissible de 8,4%.

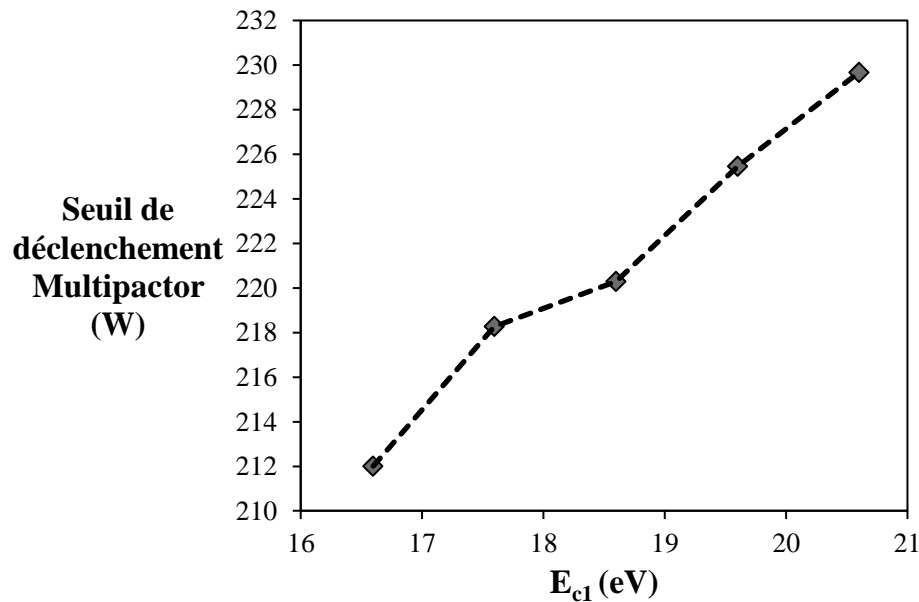


Figure 123. Estimation du seuil de déclenchement du Multipactor en fonction d' E_{c1} calculé par Fil [12] avec le logiciel Spark3D [111]

Par conséquent l'évolution de E_{c1} a été déterminée après la plupart des étapes d'érosion de l'échantillon d'argent. Ses évolutions sont représentées sur la Figure 124 en parallèle avec les évolutions des rendements d'émission à 300 eV et 1200 eV en fonction du temps d'expérience. L'énergie de premier point de *cross-over* la plus faible correspond à l'échantillon d'argent à l'état initial. Elle est d'environ 18 eV. Dès la première étape d'érosion, E_{c1} augmente fortement pour atteindre 55 eV. Les mesures d' E_{c1} n'ont pas été réalisées pour les étapes n° 2 à 6. Après la septième étape d'érosion E_{c1} est de 84 eV et continue d'augmenter lors des étapes n° 8 et 9 à respectivement 136 et 170 eV. Ces valeurs importantes d' E_{c1} correspondent aux étapes pour lesquelles le rendement d'émission sont les plus faibles. E_{c1} tend ensuite à se stabiliser aux alentours de 130 eV lorsque l'échantillon est considéré comme nettoyé, puis elle chute à 76 eV lors de la remise à l'air de 24h (valeur non mesurée pour la remise à l'air précédente de 15 min). E_{c1} continue de diminuer lors des étapes

suivantes, à 42eV après passage de l'échantillon sous vide statique et restera stable autour de 30eV après exposition prolongée sous atmosphère.

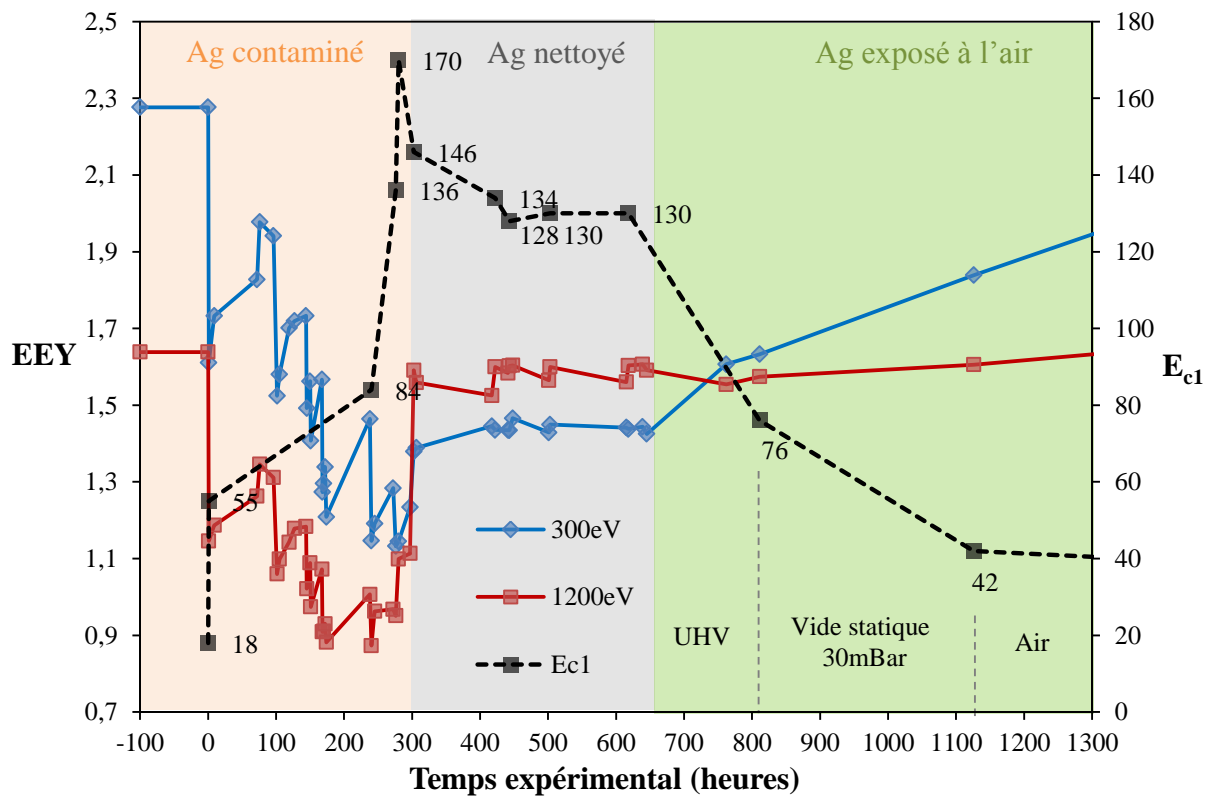


Figure 124. Evolution du premier point de cross-over au cours du protocole en parallèle des rendements d'émission à 300 et 1200eV

Les résultats obtenus à travers la réalisation du protocole ont mis en évidence que E_{c1} est à son minimum lorsque l'échantillon d'argent est dans son état initial. E_{c1} semble augmenter durant le processus de décapage ionique. Cela signifie dans le cadre des applications spatiales impliquant des composants RF que la probabilité de déclenchement de l'effet Multipactor est à son maximum, lorsque le composant est en début de vie (lorsque l'arrivée de ce dernier dans l'espace est récente). Par la suite, au moins une partie des contaminants déposés à la surface seront progressivement éliminés par désorption liée à la combinaison du vide spatial et de l'élévation de la température. En effet la circulation de la puissance RF conduit à l'échauffement des composants à des températures qui peuvent être supérieures à 100°C. Il a été montré qu'une augmentation même modérée de la température sous vide d'un échantillon d'argent exposé préalablement à l'atmosphère entraîne une diminution globale et significative de son rendement d'émission[5][28][112].

L'augmentation de E_{c1} qui en résulte diminuera de ce fait la probabilité de déclenchement d'effet Multipactor à une puissance d'entrée donnée. En effet, il est établi d'une manière empirique que les protocoles de dégazage contrôlés, appliqués en début de vie

du composant soit lors des qualifications au sol soit dans l'espace, contribuent à la diminution à terme de la probabilité de déclenchements intempestifs d'effet Multipactor.

V.3. Synthèse

Les paramètres du modèle d'Agarwal ont été déterminés par ajustement des courbes de rendement d'émission en fonction de l'angle d'incidence des échantillons d'argent et d'aluminium. Cela permet désormais de retracer les courbes de rendement de ces deux matériaux à l'état contaminé et à l'état nettoyé à partir de seulement 4 paramètres faciles à implémenter dans les modèles de simulation d'estimation de seuil de déclenchement d'effet Multipactor.

L'étude de l'évolution du premier point de *cross-over* de l'échantillon d'argent au cours du protocole a permis de pointer l'extrême sensibilité du seuil de déclenchement de l'effet Multipactor à des faibles variations de composition de surface. Pour un échantillon « technique » exposé préalablement à l'atmosphère le seuil de déclenchements du Multipactor est probablement au plus bas dans des conditions de qualifications au sol ou en début de vie du composant dans l'espace, puisque la contamination augmente de manière générale le rendement et conduit à une diminution du premier point de *cross-over*. L'élimination progressive de cette contamination, provoquée ou naturelle (élévation de la température et vide spatial, érosion...), induit une diminution du rendement d'émission de l'argent ainsi qu'une augmentation d' E_{c1} .

Conclusion

Pour anticiper le déclenchement de l'effet Multipactor, néfaste pour les composants RF de charge utile de satellites de télécommunication, le seuil de déclenchement de ce phénomène doit être estimé. Pour cela il est nécessaire d'établir des modèles d'émission électronique précis, représentatifs des matériaux utilisés dans les composants en guides d'ondes. Une instrumentation adaptée et une compréhension plus approfondie de la physique d'émission des matériaux techniques utilisés dans ces composants sont alors requises.

L'objectif des travaux de thèse est double. Le premier objectif consiste à caractériser expérimentalement sous vide les propriétés d'émission électronique de matériaux utilisés dans ces applications spatiales tels que l'argent et l'aluminium dans leur état de contamination naturel afin de fournir à la communauté du spatial des données précises et utiles. Le deuxième objectif, plus large, cherche à contribuer, à comprendre et à quantifier le rôle joué par la contamination « naturelle » sur leurs propriétés d'émission.

Un nouveau moyen expérimental permettant de caractériser les principales propriétés d'émission électronique de ces matériaux a été conçu et développé. Ces propriétés d'émission se définissent par la quantité d'électrons émis, expérimentalement déterminée par la mesure de rendement d'émission, et la nature des électrons émis, définie par leur distribution énergétique. La distinction entre électrons rétrodiffusés et secondaires étant une donnée d'entrée importante pour la modélisation de l'effet Multipactor, il était important de se doter d'une technique qui permet de discriminer expérimentalement ces deux contributions. Pour cela, un dispositif de mesure de rendement de rétrodiffusion a été développé en se basant en partie sur des simulations réalisées avec le logiciel SPIS, de type PIC. Le dispositif a ensuite été validé par l'expérimentation.

Afin de comprendre l'influence spécifique de la contamination naturelle sur les propriétés d'émission de l'argent et de l'aluminium, un protocole expérimental a été établi. Ce protocole consiste en un décapage progressif des surfaces des matériaux contaminés. Entre deux décapages successifs, les principales propriétés d'émission électronique d'intérêt pour l'application Multipactor ont été caractérisées. Des mesures de rendement d'émission, des spectres d'émission ainsi que des spectres de pertes d'énergie ont donc été réalisés sur les deux types de métaux étudiés. Les évolutions de la composition de surface des deux matériaux ont été également caractérisées par spectroscopie d'électrons Auger (AES) dans le but de les relier aux évolutions de propriétés d'émission électronique observées.

Les analyses AES ont permis de déterminer que la surface de l'échantillon d'argent à l'état initial est constituée d'une succession de couches de contaminants. En extrême surface,

une présence significative d'oxygène, attribuée probablement à de l'eau adsorbée, a été observée. Cette couche repose sur une couche de composés carbonés. Comme attendu, l'élimination progressive des contaminants par décapage ionique a affecté de manière importante les propriétés d'émission électronique de l'argent. Les rendements d'émission pour des énergies incidentes de 300eV et 1200eV accusent une diminution de près de 30% dès la première, très courte, étape d'érosion, liée à l'élimination partielle de la couche d'eau. Les rendements d'émission évoluent de manière irrégulière au cours du processus de nettoyage. En effet, lors de l'élimination des composés carbonés, les rendements diminuent bien en-deçà du rendement de l'argent pur. Des fluctuations importantes de rendement d'émission entre étapes d'érosions ont été observées et sont probablement causées par des phénomènes de désexcitation de surface et de recombinaison de molécules organiques. L'évolution des spectres de pertes d'énergie (EELS) au cours du protocole a mis en évidence que les électrons rétrodiffusés inélastiques sont majoritairement caractéristiques de la couche de contaminants et non du substrat d'argent.

La distribution énergétique de l'ensemble des électrons émis est aussi affectée par le degré de contamination de la surface de l'échantillon. En effet, le maximum du pic d'électrons secondaires se décale de 1,4eV vers les basses énergies de l'état initial à l'état final pour une énergie incidente de 20eV. Les électrons secondaires sont en moyenne de plus faible énergie que pour l'échantillon initial. Au cours du protocole, la contribution des électrons rétrodiffusés élastiques et inélastiques augmente par rapport aux électrons secondaires. Ceci est probablement provoqué par la restauration de la surface originelle (l'argent pur) qui se caractérise par un numéro atomique plus élevé que celui des contaminants, et par conséquent d'un taux de rétrodiffusion plus important. Le protocole de nettoyage par bombardement ionique a eu pour conséquence de modifier la topographie de la surface de l'échantillon à l'échelle du micromètre. Ses modifications ont conduit à une augmentation de l'angle d'incidence moyen et par conséquent à une limitation de l'effet de l'angle d'incidence du faisceau d'électrons sur les rendements d'émission.

Dans le cas de l'échantillon d'aluminium, les analyses de la composition de la surface ont également révélé la présence d'eau, de composés carbonés et d'oxyde d'aluminium en contact direct avec la surface originelle de l'échantillon. Les premières érosions, et donc l'élimination de la couche d'eau adsorbée, ont conduit à la diminution importante des rendements d'émission de manière similaire à l'échantillon d'argent. Cependant, la couche d'alumine naturelle présente sur l'échantillon d'aluminium s'est montrée d'une influence prépondérante sur ces rendements dès lors que les électrons émis étaient issus de cet oxyde. Une cinétique d'oxydation rapide de l'aluminium sous ultraviolette a été observée par

spectroscopie d'électrons Auger. Les spectres de pertes d'énergie enregistrés sur l'échantillon d'aluminium au cours du protocole ont conforté les résultats obtenus pour l'échantillon d'argent. En effet, les pertes d'énergie des électrons rétrodiffusés inélastiques, synonymes d'interactions électrons-électrons dans le cas de l'échantillon contaminé, correspondent à des pertes d'énergie se produisant dans des espèces carbonées. Une évolution progressive d'un spectre EELS caractéristique de la contamination vers un spectre caractéristique de l'aluminium pur est observée.

La présence de contamination à la surface affecte également la distribution énergétique des électrons émis puisque les spectres d'émission révèlent un décalage de quelques eV du pic d'électrons secondaires vers les hautes énergies lorsque cette contamination est retirée de la surface de l'échantillon. Ce résultat est en opposition avec ce qui a été observé dans le cas de l'argent. De plus, la distribution énergétique du pic d'électrons secondaires de l'argent est plus étroite que celle de l'aluminium.

D'après les analyses réalisées par spectroscopie Auger, par spectroscopie en perte d'énergie et par spectroscopie d'émission, les composés carbonés déposés à la surface des échantillons d'argent et d'aluminium semblent très similaires. Les deux échantillons présentent également tous deux une couche d'eau à leur extrême surface. Les compositions des premiers nanomètres des deux échantillons sont donc très proches, ce qui explique de manière plus générale les grandes ressemblances entre les rendements d'émission mesurés sur différents métaux techniques dont les compositions chimiques sont très différentes.

Les évolutions des paramètres physiques de l'émission électronique, liées à la contamination de l'argent et de l'aluminium ont potentiellement des répercussions pratiques sur les composants en guide d'onde spatiaux dans lesquels l'effet Multipactor est susceptible d'apparaître. En particulier, ce travail a permis par exemple de mettre en évidence l'extrême sensibilité du premier point de *cross-over* d'énergie E_{c1} à une très faible variation de l'état de surface. Or, E_{c1} est un paramètre clef qui affecte directement la valeur du seuil de déclenchement de l'effet Multipactor. Ce seuil est soit évalué par simulation soit par test de qualification dans des chambres à vide où la pression résiduelle est généralement dans la gamme de 10^{-6} mbar. Dans le cas des simulations, les propriétés d'émission introduites dans le code sont celles mesurées à température ambiante sans nettoyage préalable sous vide de la surface. Une fois dans le vide spatial, le composant, soumis à des montées de température dépassant 100°C inhérentes à son fonctionnement (forte puissance RF), subit un dégazage au minimum de la couche superficielle d'eau. Il est alors fort probable que le rendement d'émission électronique diminue et qu'en particulier E_{c1} augmente. Cela signifie donc que le moment où la probabilité de déclenchement de l'effet Multipactor est le plus critique se situe

lors des phases de qualification du composant et dans les premiers instants suivant la mise en service du composant dans l'espace.

REFERENCES

- [1] Austin L and Starke H 1902 Über die Reflexion der Kathodenstrahlen und eine damit verbundene neue Erscheinung sekundärer Emission *Ann. Phys.* **9** 271
- [2] Bronshtein I M and Fraiman B S 1969 *VTORICHNAYA ELEKTRONNAYA EMISSIYA. (Secondary Electron Emission)*. (Nauka,Moskva)
- [3] Bruining H and De Boer J H 1938 Secondary electron emission: Part I. Secondary electron emission of metals *Physica* **5** 17–30
- [4] Baglin V, Bojko J, Gröbner O, Henrist B, Hilleret N, Scheuerlein C and Tadorelli M 2000 The secondary electron yield of technical materials and its variation with surface treatments *Proc. of EPAC* p 217
- [5] Hilleret N, Scheuerlein C and Tadorelli M 2003 The secondary-electron yield of air-exposed metal surfaces *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.* **76** 1085–91
- [6] Paparazzo E 2001 XPS, AES and EELS studies of Al surfaces *Vacuum* **62** 47–60
- [7] Thomas S and Pattinson E B 1970 Range of electrons and contribution of back-scattered electrons in secondary production in aluminium *J. Phys. Appl. Phys.* **3** 349
- [8] Reimer L and Tollkamp C 1980 Measuring the backscattering coefficient and secondary electron yield inside a scanning electron microscope *Scanning* **3** 35–9
- [9] Assa'd A M D and El Gomati M M 1998 Backscattering coefficients for low energy electrons *Scanning Microsc.* **12** 185–92
- [10] Gineste T, Belhaj M, Teyssedre G, Balcon N and Puech J 2014 A novel experimental setup for the measurement electron backscattering yield *Meas. Sci. Technol.* **25** 085601
- [11] CST Studio <https://www.cst.com/>
- [12] Fil N 2015 *Travaux de thèse en cours*
- [13] Riccardi P, Pisarra M, Cupolillo A, Commisso M, Sindona A, Baragiola R A and Dukes C A 2010 Secondary electron emission spectra from clean and cesiated Al surfaces: the role of plasmon decay and data analysis for applications *J. Phys. Condens. Matter* **22** 305004
- [14] Ziaja B, London R A and Hajdu J 2006 Ionization by impact electrons in solids: Electron mean free path fitted over a wide energy range *J. Appl. Phys.* **99** 033514
- [15] Bishop H E 1967 Electron scattering in thick targets *Br. J. Appl. Phys.* **18** 703
- [16] Heinrich K F . 1968 *Quantitative Electron Probe Microanalysis*
- [17] Soum G, Mousselli A, Arnal F and Verdier P 1987 Etude de la transmission et de la rétrodiffusion d'électrons d'énergie 0,05 à 3 MeV dans le domaine de la diffusion multiple *Revue Phys. Appl.* 1189–209

- [18] Cimino R 2006 Surface related properties as an essential ingredient to e-cloud simulations *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* **561** 272–5
- [19] Roupie J 2013 *Contribution à l'étude de l'émission électronique sous impact d'électrons de basse énergie ($\leq 1\text{keV}$) : application à l'aluminium* (Toulouse, ISAE)
- [20] Roupie J, Jbara O, Tondou T, Belhaj M and Puech J 2013 The study of electron emission from aluminum in the very low primary energy range using Monte Carlo simulations *J. Phys. Appl. Phys.* **46** 125306
- [21] Inguibert C, Belhaj M, Puech J and Pierron J 2014 Monte Carlo simulation of the electron range/energy relationship in the sub-keV energy domain *Mulcopim 14*
- [22] Nickles N and Davies R 1998 Applications of Secondary Electron Energy- and Angular-Distributions to Spacecraft Charging *Proc. 6th Spacecr. Charg. Technol. Conf.*
- [23] Jonker J L . 1951 The angular distribution of secondary electrons of nickel *Philips Res. Repts* 372
- [24] Cazaux J 1998 Some considerations on the secondary electron emission, δ , from e-irradiated insulators *J. Appl. Phys.* **85**
- [25] Warnecke R 1936 Émission secondaire de métaux purs *J.Phys.Radium* **7** 270–80
- [26] H. Bruining 1954 *Physics and applications of secondary electron emission*
- [27] Koshikawa T and Shimizu R 1973 Secondary electron and backscattering measurements for polycrystalline copper with a spherical retarding-field analyser *J. Phys. Appl. Phys.* **6** 1369
- [28] Zhang H-B, Hu X-C, Cao M, Zhang N and Cui W-Z 2014 The quantitative effect of thermal treatment on the secondary electron yield from air-exposed silver surface *Vacuum* **102** 12–5
- [29] Belhaj M, Tondou T and Inguibert V 2011 Effect of the incident electron fluence on the electron emission yield of polycrystalline Al₂O₃ *Appl. Surf. Sci.* **257** 4593–6
- [30] Rau E I and Fakhfakh S 2008 Second crossover energy of insulating materials using stationary electron beam under normal incidence
- [31] Hopman H J, Verhoeven J, Scholtz J J and Fastenau R 1997 Time variation of secondary electron emission during electron bombardment of rutile *Appl. Surf. Sci.* **111** 270
- [32] Pivi M, King F K, Kirby R E, Raubenheimer T O, Stupakov G and Le Pimpec F 2008 Sharp reduction of the secondary electron emission yield from grooved surfaces *J. Appl. Phys.* **104** 104904–104904
- [33] Kumar P, Watts C, Svimonishvili T, Gilmore M and Schamiloglu E 2009 The Dose Effect in Secondary Electron Emission *Plasma Sci. IEEE Trans. On* **37** 1537–51

- [34] Krainsky I L and Lesny G G 1998 Simple device for monitoring secondary electron emission of materials in the pulse mode *Rev. Sci. Instrum.* **69** 1916
- [35] Belhaj M, Tondou T, Inguibert V and Chardon J P 2009 A Kelvin probe based method for measuring the electron emission yield of insulators and insulated conductors subjected to electron irradiation *J. Phys. Appl. Phys.* **42** 105309
- [36] Farnsworth H E 1922 Bombardment of Metal Surfaces by Slow-Moving Electrons *Phys. Rev.* **20** 358–74
- [37] Suharyanto, Yamano Y, Kobayashi S, Michizono S and Saito Y 2007 Effect of mechanical finishes on secondary electron emission of alumina ceramics *Dielectr. Electr. Insul. IEEE Trans. On* **14** 620
- [38] Johnson J B 1948 Secondary Electron Emission from Targets of Barium-Strontium Oxide *Phys. Rev.* **73** 1058–73
- [39] Hopman H J, Alberda H, Attema I, Zeijlemaker H and Verhoeven J 2003 Measuring the secondary electron emission characteristic of insulators *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **131,132** 51
- [40] Tondou T, Belhaj M and Inguibert V 2010 Methods for measurement of electron emission yield under low energy electron-irradiation by collector method and Kelvin probe method *J. Vac. Sci. Technol. A* **28** 1122–5
- [41] Thomas S and Pattinson E B 1969 Automatic measurement of secondary electron emission characteristics of TaC, TiC and ZrC *J. Phys. Appl. Phys.* **2** 1539
- [42] Böngeler R, Golla U, Kässens M, Reimer L, Schindler B, Senkel R and Spranck M 1993 Electron-specimen interactions in low-voltage scanning electron microscopy *Scanning* **15** 1–18
- [43] El-Gomati M M, Walker C G H and Zha X 2011 Towards quantitative scanning electron microscopy: Applications to nano-scale analysis *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* **645** 68–73
- [44] Zhu Y and Cao L 1998 Auger chemical shift analysis and its applications to the identification of interface species in thin films *Appl. Surf. Sci.* **133** 213–20
- [45] Stará I, Zeze D, Matolín V, Pavluch J and Gruzza B 1997 AES and EELS study of alumina model catalyst supports *Appl. Surf. Sci.* **115** 46–52
- [46] Hoflund G B, Hazos Z F and Salaita G N 2000 Surface characterization study of Ag, AgO, and Ag₂O using x-ray photoelectron spectroscopy and electron energy-loss spectroscopy *Phys. Rev. B* **62** 11126–33
- [47] Jbara O, Cazaux J and Trebbia P 1995 Sodium diffusion in glasses during electron irradiation *J. Appl. Phys.* **78** 868–75
- [48] Nghiem M-P, Tondou T, Roussel J-F and Faye D 2010 Molecular thin film chemical modifications under vacuum ultraviolet irradiation *J. Vac. Sci. Technol. A* **28** 119–26

- [49] Al-Ajlony A, Kanjilal A, Catalfano M, Harilal S S and Hassanein A 2014 Electron irradiation-enhanced water and hydrocarbon adsorption in EUV lithography devices *Appl. Surf. Sci.* **289** 358–65
- [50] Shih A, Yater J, Hor C and Abrams R 1997 Secondary electron emission studies *Appl. Surf. Sci.* **111** 251–8
- [51] Kirby R E and King F K 2001 Secondary electron emission yields from PEP-II accelerator materials *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* **469** 1
- [52] Balcon N, Payan D, Belhaj M, Tondou T and Inguimbert V 2012 Secondary Electron Emission on Space Materials: Evaluation of the Total Secondary Electron Yield From Surface Potential Measurements *IEEE Trans. Plasma Sci.* **40** 282
- [53] N. Bundaleski M B 2015 Calculation of the angular dependence of the total electron yield *Vacuum*
- [54] Belhaj M *Rapports internes*
- [55] Puech J, Miquel-Espana C., Raboso D and EVEREST consortium 2014 Synthesis of the results of the EVEREST project *Proceeding 8th Int. Work. Multipactor Corona Passive Intermodulation Mulcopim14*
- [56] Rocher V, Azimi S, Gasperi J, Beuvin L, Muller M, Moilleron R and Chebbo G 2004 Hydrocarbons and Metals in Atmospheric Deposition and Roof Runoff in Central Paris *Water. Air. Soil Pollut.* **159** 67–86
- [57] Azimi S, Rocher V, Muller M, Moilleron R and Thevenot D R 2005 Sources, distribution and variability of hydrocarbons and metals in atmospheric deposition in an urban area (Paris, France) *Sci. Total Environ.* **337** 223–39
- [58] Amodio M, Catino S, Dambruoso P R, de Gennaro G, Di Gilio A, Giungato P, Laiola E, Marzocca A, Mazzone A, Sardaro A and Tutino M 2014 Atmospheric Deposition: Sampling Procedures, Analytical Methods, and Main Recent Findings from the Scientific Literature *Adv. Meteorol.* **2014** e161730
- [59] McCafferty E and Wightman J P 1998 Determination of the concentration of surface hydroxyl groups on metal oxide films by a quantitative XPS method *Surf. Interface Anal.* **26** 549–64
- [60] Thiel P A and Madey T E 1987 The interaction of water with solid surfaces: Fundamental aspects *Surf. Sci. Rep.* **7** 211–385
- [61] Henrist B, Hilleret N, Scheuerlein C and Taborrelli M 2001 The secondary electron yield of TiZr and TiZrV non-evaporable getter thin film coatings *Appl. Surf. Sci.* **172** 95–102
- [62] Grosso D R, Barone P, Bonanno A, Camarca M, Oliva A, Commisso M and Cimino R 2008 “SCRUBBING” PROCESS OF CU SU RFACES INDUCED BY ELECTRON BOMBARDMENT *Proceedings of EPAC*

- [63] Grosso D R, Commisso M, Cimino R, Larciprete R, Flammini R and Wanzenberg R 2013 Effect of the surface processing on the secondary electron yield of Al alloy samples *Phys. Rev. Spec. Top. - Accel. Beams* **16** 051003
- [64] Frost F and Rauschenbach B 2003 Nanostructuring of solid surfaces by ion-beam erosion *Appl. Phys. A* **77** 1–9
- [65] Frost F, Fechner R, Flamm D, Ziberi B, Frank W and Schindler A 2003 Ion beam assisted smoothing of optical surfaces *Appl. Phys. A* **78** 651–4
- [66] Williams P 1985 Secondary Ion Mass Spectrometry *Annu. Rev. Mater. Sci.* **15** 517–48
- [67] SRIM <http://www.srim.org/>
- [68] Behrisch R and Eckstein W 2007 *Sputtering by Particle Bombardment: Experiments and Computer Calculations from Threshold to MeV Energies* (Springer Science & Business Media)
- [69] Dekker A J 1958 Secondary Electron Emission *Solid State Physics Advances in Research and Applications* vol Volume 6, ed Frederick Seitz and David Turnbull (Academic Press) pp 251–311
- [70] Dionne G F 1975 Origin of secondary electron emission yield curve parameters *J. Appl. Phys.* **46** 3347
- [71] Seiler H 1983 Secondary electron emission in the scanning electron microscope *J. Appl. Phys.* **54** R1–18
- [72] Vaughan J R M 1989 A new formula for secondary emission yield *IEEE Trans. Electron Devices* **36** 1963–7
- [73] CASINO www.gel.usherbrooke.ca/casino/index.html
- [74] GEANT4 <https://geant4.web.cern.ch/geant4/>
- [75] Pierron J 2014 *Travaux de thèse en cours*
- [76] Zhang H B, Hu X C, Wang R, Cao M, Zhang N and Cui W Z 2012 Note: Measuring effects of Ar-ion cleaning on the secondary electron yield of copper due to electron impact *Rev. Sci. Instrum.* **83** 066105–066105
- [77] GMSH <http://geuz.org/gmsh/>
- [78] SPIS www.spis.org
- [79] Frederickson A R and Burke E A 1972 Total Electron Backscatter and Backemission Yields from Metals Bombarded at Several Angles by 0.4 to 1.4 MeV Electrons *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **19** 160–6
- [80] Bruining H 1942 *Die sekundär-elektronen-emission fester körper* (Berlin: Springer)
- [81] Contini V, Presilla C, Sacchetti F and Tosto S 1992 Auger electron spectroscopy study of the interface between bulk aluminum and bulk aluminum oxide *Surf. Sci.* **276** 50–8

- [82] Oechsner P D H 1973 Untersuchungen zur Festkörperzerstäubung bei schiefwinkligem Ionenbeschuß polykristalliner Metalloberflächen im Energiebereich um 1 keV *Z. Für Phys.* **261** 37–58
- [83] Oechsner H 1973 Sputtering of polycrystalline metal surfaces at oblique ion bombardment in the 1 keV range *Z. Phys. At. Nucl.* **261** 37–58
- [84] Schirrwitz H 1962 *Beitr. Plasmaphys* 188
- [85] Weissenfeld C H 1966 *Yield, energy and angular distributions of sputtered atoms*
- [86] Lascovich J C, Giorgi R and Scaglione S 1991 Evaluation of the sp²/sp³ ratio in amorphous carbon structure by XPS and XAES *Appl. Surf. Sci.* **47** 17–21
- [87] Scheuerlein C, Taborrelli M, Hilleret N, Brown A and Baker M A 2002 An AES study of the room temperature conditioning of technological metal surfaces by electron irradiation *Appl. Surf. Sci.* **202** 57–67
- [88] Seah mp and Briggs d 1993 *Practical surface analysis*
- [89] Mathewson A G 1974 The surface cleanliness of 316 L + N stainless steel studied by SIMS and AES *Vacuum* **24** 505–9
- [90] Chelvayohan M and Mee C H B 1982 Work function measurements on (110), (100) and (111) surfaces of silver *J. Phys. C Solid State Phys.* **15** 2305
- [91] Rovida G, Pratesi F, Maglietta M and Ferroni E 1974 Chemisorption of oxygen on the silver (111) surface *Surf. Sci.* **43** 230–56
- [92] Suoninen E, Herø H and Minni E 1985 Effect of palladium on sulfide tarnishing of noble metal alloys *J. Biomed. Mater. Res.* **19** 917–34
- [93] Kuzucan A, Neupert H, Taborrelli M and Störi H 2011 SECONDARY ELECTRON YIELD ON CRYOGENIC SURFACES AS A FUNCTION OF PHYSISORBED GASES *Pocceeding of IPAC*
- [94] Stacey A, Prawer S, Rubanov S, Ahkvlediani R, Michaelson S and Hoffman A 2009 The effect of temperature on the secondary electron emission yield from single crystal and polycrystalline diamond surfaces *Appl. Phys. Lett.* **95** 262109
- [95] Ogilvie G J 1959 The surface structure of silver crystals after argon-ion bombardment *J. Phys. Chem. Solids* **10** 222–8
- [96] Albers H, Droog J M M and Bootsma G A 1977 Ellipsometric study of the effect of argon ion Bombardment on the structure and reactivity of Ag (111) *Surf. Sci.* **64** 1–22
- [97] Pattinson E B and Harris P R 1972 Secondary electron spectroscopy of polycrystalline silver *J. Phys. Appl. Phys.* **5** L59
- [98] Went M R, Vos M and Werner W S M 2008 Extracting the Ag surface and volume loss functions from reflection electron energy loss spectra *Surf. Sci.* **602** 2069–77
- [99] Werner W S M, Ruocco A, Offi F, Iacobucci S, Smekal W, Winter H and Stefani G 2008 Role of surface and bulk plasmon decay in secondary electron emission *Phys. Rev. B* **78** 233403

- [100] Kulik J, Lifshitz Y, Lempert G D, Rabalais J W and Marton D 1994 Electron-energy-loss spectroscopy of mass-selected ion-beam-deposited diamondlike carbon *J. Appl. Phys.* **76** 5063–9
- [101] Richter A, Scheibe H-J, Pompe W, Brzezinka K-W and Mühling I 1986 About the structure and bonding of laser generated carbon films by raman and electron energy loss spectroscopy *J. Non-Cryst. Solids* **88** 131–44
- [102] Fink J, Müller-Heinzerling T, Pflüger J, Bubenzer A, Koidl P and Crecelius G 1983 Structure and bonding of hydrocarbon plasma generated carbon films: An electron energy loss study *Solid State Commun.* **47** 687–91
- [103] Werner W S M, Went M R, Vos M, Glantschnig K and Ambrosch-Draxl C 2008 Measurement and density functional calculations of optical constants of Ag and Au from infrared to vacuum ultraviolet wavelengths *Phys. Rev. B* **77** 161404
- [104] Werner W S M, Glantschnig K and Ambrosch-Draxl C 2009 Optical Constants and Inelastic Electron-Scattering Data for 17 Elemental Metals *J. Phys. Chem. Ref. Data* **38** 1013–92
- [105] Wagner C D 1978 X-ray photoelectron spectroscopy with x-ray photons of higher energy *J. Vac. Sci. Technol.* **15** 518–23
- [106] Cazaux J 2000 About the Secondary Electron Emission Yield, δ , from e–Irradiated Insulators *Microchim. Acta* **132** 173–7
- [107] Tougaard S and Chorkendorff I 1987 Differential inelastic electron scattering cross sections from experimental reflection electron-energy-loss spectra: Application to background removal in electron spectroscopy *Phys. Rev. B* **35** 6570–7
- [108] Fomenko V . 1966 *Handbook of Thermoionic Properties*
- [109] Uda M, Nakamura A, Yamamoto T and Fujimoto Y 1998 Work function of polycrystalline Ag, Au and Al *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **88–91** 643–8
- [110] Agarwal B K 1958 Variation of Secondary Emission with Primary Electron Energy *Proc. Phys. Soc.* **71** 851
- [111] Spark3D www.fest3d.com/spark3d.php
- [112] Belhaj M, Inguibert C and Guibert N 2013 Caractérisation fine de l'émission électronique de matériaux d'intérêt pour des applications rf *rapport ONERA à diffusion restreinte ref AER 21598*

Table des Figures

Figure 1. Représentation d'un iris de guide d'onde (haut) et de l'intensité du champ électrique généré par l'onde au sein du guide d'onde [11]réalisé par Fil [12]	13
Figure 2. Représentation schématique de l'effet Multipactor à deux parois.	14
Figure 3. Représentation de la densité électronique et de leur énergie (eV) lors d'une simulation Multipactor dans l'iris d'un guide d'onde réalisé par Fil [12]	14
Figure 4. Schéma de génération, de transport et d'émission d'électron secondaire.....	16
Figure 5.Schéma de bande d'un diélectrique et d'un métal avec les transitions possibles déclenchées par une interaction électron secondaire-électron du matériau. e_{χ} =affinité électronique du diélectrique, $e_{\phi m}$ =travail de sortie du métal. Les énergies nécessaires à la mise en mouvement d'électrons dans le cas d'un métal sont plus faibles et donc la probabilité d'interaction électron secondaire-électron du matériau est plus grande pour les métaux.	17
Figure 6. Libre parcours moyen d'un électron dans un solide[14].....	18
Figure 7. Évolution du rendement de rétrodiffusion à 10 KeV en fonction du numéro atomique des éléments mesuré expérimentalement par Bishop [15] Heimrich [16] et Arnal et Verdier[[17]]	19
Figure 8. Distribution énergétique des électrons émis	20
Figure 9. Spectre en énergie des électrons émis par l'aluminium à une énergie incidente de 25eV [19].....	21
Figure 10.Lobe d'émission des électrons secondaires de l'aluminium pour des énergies incidentes de 10, 50 et 100 eV pour des angles d'incidence de 0° (à gauche) et de 70° (à droite) calculés par Roupie [19]	22
Figure 11. Lobes d'émission des électrons rétrodiffusés de l'aluminium pour des énergies incidente de 10, 50 et 100 eV pour des angles d'incidence de 0°, 20°, 40°et 70° calculés par Roupie [19]	23
Figure 12.Lobes d'émission des électrons rétrodiffusés du nickel pour une énergie incidente de 100 eV pour des angles d'incidence de 0°, 30°, 45°mesurés par Jonker [23].....	23
Figure 13. Courbe typique de rendement d'émission d'un matériau.....	26
Figure 14.Photo du montage de mesure de rendement d'émission utilisé par Warnecke [25] (à gauche) et schéma du montage utilisé par Bruining[26].....	27
Figure 15. Schéma de principe de la méthode de mesure de rendement avec un collecteur	29
Figure 16 . Schéma de principe de la méthode de mesure de rendement d'émission par le courant échantillon.....	30
Figure 17.Dispositif expérimental de mesure de rendement de rétrodiffusion. El Gomati [43].	32
Figure 18. Principe de l'émission d'un électron avec exemple d'une émission issue des transitions KL_1L_3	34

Figure 19. Glissement chimique du pic de l'aluminium (transition LVV) lors du décapage ionique d'un échantillon composé d'une couche d'alumine, d'un mélange d'Al, N et O et enfin d'aluminium pur [44].....	35
Figure 20. Évolution du rendement d'émission secondaire du molybdène en fonction de l'angle d'incidence [50]	37
Figure 21. Evolution de rendement d'émission du Molybdène en fonction de l'angle d'incidence pour les énergies ce 50, 100, 150, 200, et 400eV [50]......	38
Figure 22. Trajectoire des électrons incidents dans le chrome Simulée par Monte Carlo CASINO [52]. d_s correspond à la profondeur moyenne d'échappement des électrons secondaires	38
Figure 23. Schéma explicatif de l'angle moyen d'incidence. A gauche ; échantillon plan, à droite ; échantillon rugueux.....	39
Figure 24. Schéma de l'effet de bord et de recollection.	40
Figure 25. Rendement d'émission de métaux exposés à l'air en fonction de l'énergie incidente [54]. .	41
Figure 26. Rendement d'émission d'échantillons d'Au et de Cu exposés à l'air [54] ou évaporés sous vide [2]......	41
Figure 27. Distribution des différents alcanes déposés, collectés sur le site de Créteil et Coulommiers [57] en fonction des saisons	43
Figure 28. Pic XPS du carbone sur un échantillon d'aluminium exposé à l'air (à gauche), représentation de la composition de surface d'un métal oxydé (à droite) McCafferty [59].....	44
Figure 29. Rendement d'émission du Nb en fonction de la température pour 1h de chauffage (figure de gauche) et en fonction du temps de chauffage pour une température de 150°C [5]	45
Figure 30. SIMS d'un échantillon de Nb exposé à l'air [5].	46
Figure 31. Evolution du rendement du cuivre exposé à l'atmosphère ambiante en fonction de la dose reçu par l'échantillon.	47
Figure 32. CELESTE avant et après nettoyage	54
Figure 33. Comparaison entre mesure de courant incident avec une plaque polarisée (à gauche) et une cage de Faraday (à droite).	56
Figure 34. A gauche : méthode collecteur, à droite : méthode du courant échantillon	57
Figure 35 .Porte échantillon fixé sur la canne	59
Figure 36. Comparaison du rendement d'émission totale à incidence normale dans DEESSE et CELESTE de l'argent préalablement exposé à l'air	60
Figure 37. Principe du dispositif de mesure de rendement de rétrodiffusion.....	63
Figure 38. Maillage surfacique de CELESTE et du dispositif de mesure de rétrodiffusion avec GMSH [77]	64
Figure 39. Lignes de champ au-dessus de l'échantillon pour une polarisation de la plaque de -80V .	66
Figure 40. Représentation du potentiel à l'intérieur de l'enceinte CELESTE lorsque la plaque est polarisée à -80V	66
Figure 41. Simulation du faisceau incident sur SPIS	67

Figure 42.Simulation numérique SPIS donnant la densité d'électrons émis pour une configuration ou la plaque métallique est : polarisé à 0V (à gauche) et à -80V (à droite).....	68
Figure 43.Dispositif de mesure de rétrodiffusion installé dans CELESTE, vue arrière.....	68
Figure 44. Évolution du courant échantillon en fonction du potentiel de la plaque pour des électrons incident d'une énergie de 1000 eV.....	69
Figure 45.Rendement de rétrodiffusion de l'argent exposé à l'air en fonction de l'angle d'incidence.....	70
Figure 46. Comparaison du rendement de rétrodiffusion avec la littérature	71
Figure 47. Comparaison du rendement de rétrodiffusion en fonction de l'angle d'incidence normalisé par rapport à la valeur à incidence normale avec des valeurs calculées par CASINO [73] et la fonction $1/\cos(\theta)$ pour une énergie de 1000 eV.....	72
Figure 48.Rendement d'émission total, d'émission secondaire et de rétrodiffusion pour l'argent exposé à l'air	73
Figure 49. Distribution énergétique des électrons émis pour un échantillon d'argent pur et une énergie incidente de 50eV.....	74
Figure 50.Phénomènes de déviation du faisceau incident pour des énergies incidentes de 100 et 50eV à cause de la polarisation de la plaque et de l'angle d'incidence.	75
Figure 51. Schéma de la configuration des instruments durant le protocole expérimental permettant l'étude des propriétés d'émission d'un matériau exposé à l'air vers un matériau pur.	78
Figure 52. Photo du porte échantillon et du montage utilisé durant le protocole.	82
Figure 53. Moyen expérimental CELESTE lors du protocole expérimental.....	83
Figure 54. Configuration des instruments pour la mesure de la distribution énergétique du canon à électrons.	84
Figure 55. Distribution énergétique du canon à une énergie incidente de 1990 eV en fonction du mode CAE ou CRR.....	85
Figure 56. À gauche : schéma de la mesure du courant ionique ; à droite : courant ionique en fonction de la position de la cage pour une énergie de 1keV. L'abscisse zéro correspondant à l'axe de la source ionique.	87
Figure 57. Déviation du faisceau incident par l'échantillon pour une énergie de 1 eV.....	90
Figure 58. Evolution de l'intensité des pics Auger (obtenue par la méthode de la dérivée) du carbone, de l'oxygène (axe des ordonnées de droite) et de l'argent (axe des ordonnées de gauche) au cours du protocole.....	95
Figure 59. Agrandissement de la Figure 58 focalisé sur l'évolution d'intensité des pics Auger du carbone et de l'oxygène pour les 6 premières étapes.....	95
Figure 60. Evolution du pic Auger caractéristique de l'argent pour l'échantillon argent au cours du protocole.	98
Figure 61. Évolution du pic Auger caractéristique du carbone pour l'échantillon argent au cours du protocole.	99
Figure 62. Évolution de la dérivée du pic Auger caractéristique de l'oxygène pour l'échantillon argent au cours du protocole.....	99

Figure 63. Dérivée du pic Auger caractéristique du carbone pour l'échantillon d'argent au cours du protocole	100
Figure 64. Glissement chimique du pic Auger du carbone en fonction de l'étape du protocole. Les étapes n° 15 et 16 correspondent aux remises à l'air de 15min et 24h.	100
Figure 65. Dérivée du pic Auger caractéristique de l'argent pour l'échantillon d'argent au cours du protocole	101
Figure 66. Pic Auger de l'argon après les étapes d'érosion n° 9, 10, 12 et 13	102
Figure 67. Dérivée du pic Auger de l'argon après la 9ème érosion et 17h sous UHV après la 9ème érosion.....	103
Figure 68. Evolution du rendement aux énergies de 300 et 1200eV pour l'échantillon d'argent au cours du protocole. Les lignes verticales représentent les étapes d'érosion.	104
Figure 69. Evolution du rendement d'émission de l'argent après chaque érosion en fonction de la profondeur érodée estimée (proportionnel au temps d'érosion) pour les énergies de 300 et 1200 eV	108
Figure 70. Évolution du rendement aux énergies de 300 et 1200 eV pour l'échantillon d'argent au cours du protocole avec remise à l'air	109
Figure 71. Comparaison du rendement d'émission à incidence normale de l'argent pur (nettoyé, étape n°14) avec la littérature, Brönstein [2] et Bruining [3].....	110
Figure 72 Rendement d'émission de l'échantillon d'argent exposé à l'air (état initial) et de l'argent pur (érosion n°14) en fonction de l'angle d'incidence.....	111
Figure 73. Influence de l'angle d'incidence sur le rendement maximum de l'argent à trois étapes du protocole.	113
Figure 74. Evolution macroscopique (dépolissage) de la surface de l'échantillon d'argent au cours du protocole.	114
Figure 75. Schéma simpliste explicatif de la rugosité arithmétique (Ra) et du 'peak to valley' (PV)	114
Figure 76. Mesure de rugosité par interférométrie sur l'échantillon d'argent avant érosion	115
Figure 77. Mesure de rugosité par interférométrie sur l'échantillon d'argent après le protocole	116
Figure 78. Clichés MEB de la face arrière de l'échantillon d'argent non irradiée et de la face irradiée.	117
Figure 79. Schéma de la topographie de la surface de l'échantillon d'argent avant et après le protocole d'érosion	117
Figure 80. Schéma de comparaison sur l'effet de la polarisation de l'échantillon sur la recollection des électrons émis de faible énergie.....	118
Figure 81. Évolution des spectres de perte d'énergie au cours du protocole. Chaque spectre est normalisé par rapport à l'intensité maximale du pic d'électrons rétrodiffusés élastiques. .	120
Figure 82. Evolution du spectre de pertes d'énergie d'Ag pour trois étapes du protocole. E=1989eV. Spectres bruts.....	121
Figure 83. Spectre EELS sur diverses espèces carbonées. à gauche Kulik [100], à droite Richter [101].....	122

Figure 84. Spectres de pertes d'énergie normalisés par rapport au pic de plasmon de surface (3,7eV) pour les étapes n° 10, 12, 13, 14 et de remise sous air.	123
Figure 85. Evolution du flux en fonction des étapes du protocole. Etape n°0 : état initial, étape n°1 à 15 : étape d'érosion ; étape n° 16: 15min d'exposition à l'air ; étape n°17 24h d'exposition à l'air ; étape n°18 : 11jours à 1mbar.	125
Figure 86. Flux électronique délivré par le canon en fonction de l'énergie	126
Figure 87. Evolution du flux ainsi que de l'intensité du pic d'électrons rétrodiffusés en fonction des étapes du protocole. Etape n°0 : état initial, étape n°1 à 15 : étapes d'érosion ; étape n° 16: 15min d'exposition à l'air ; étape n°17 24h d'exposition à l'air ; étape n°18 : 11 jours à 1mbar	127
Figure 88. Spectres d'émission pour des énergies de 5, 10, 15, 20, 30, 40 et 50eV sur l'échantillon d'argent nettoyé (érosion n°14)	129
Figure 89. Spectres d'émission pour une énergie des électrons incidents de 20eV (à la surface de l'échantillon) à trois étapes du protocole.	131
Figure 90. Spectre d'émission électronique de l'argent nettoyé sous une énergie incidente de 130eV	132
Figure 91. Evolution du pic Auger caractéristique de l'aluminium pour l'échantillon d'aluminium au cours du protocole.	138
Figure 92. Evolution du pic Auger caractéristique de l'oxygène pour l'échantillon d'aluminium au cours du protocole.	138
Figure 93. Evolution du pic Auger caractéristique du carbone pour l'échantillon d'aluminium au cours du protocole.	139
Figure 94. Evolution de l'intensité des pics Auger du carbone, de l'oxygène et de l'aluminium pour l'échantillon d'aluminium au cours du protocole.	139
Figure 95. A gauche : évolution du pic Auger de l'aluminium pour l'aluminium pur et après 21h sous UHV, à droite : évolution du pic Auger de l'oxygène sur l'aluminium pur et après 21h sous UHV.	140
Figure 96. Comparaison des dérivées des pics Auger de l'argon sur l'échantillon d'argent après l'étape n°10 et 115h après l'étape n°10	141
Figure 97. Evolution du rendement d'émission à 300 et 1200eV à l'état initial et après les étapes d'érosion et de remise à l'air en fonction du temps d'expérience. L'intensité du pic de l'oxygène est représentée en parallèle (axe des ordonnées secondaire).	142
Figure 98 Evolution du rendement d'émission à 300 et 1200eV en fonction du temps d'expérience. La profondeur d'érosion estimée est représentée en parallèle.	144
Figure 99. Evolution du rendement d'émission à 300 et 1200eV à l'état initial et après les étapes d'érosion et de remise à l'air en fonction du temps d'expérience.	145
Figure 100. Schéma explicatif du déphasage observé entre rendement d'émission maximal et pic Auger d'alumine maximal	147
Figure 101. Évolutions du rendement d'émission de l'aluminium à l'état exposé à l'air et à l'état pur, comparé au rendement mesuré par Bruining [3] sur de l'aluminium évaporé sous vide.	149

Figure 102. Rendement d'émission de l'échantillon d'aluminium exposé à l'air (état initial) et de l'aluminium pur (érosion n°14) en fonction de l'angle d'incidence.	150
Figure 103. Comparaison de l'influence de l'angle d'incidence sur le rendement maximum de l'aluminium et de l'argent à l'état initial.	151
Figure 104. Influence de l'angle d'incidence sur le rendement maximum de l'aluminium à l'état initial et final du protocole de décapage.	152
Figure 105. Mesure de rugosité par interférométrie sur l'échantillon d'aluminium, face arrière	153
Figure 106. Mesure de rugosité par interférométrie sur l'échantillon d'aluminium après le protocole, face irradiée.....	153
Figure 107. Clichés MEB de la face non irradiée et de la face irradiée de l'échantillon d'aluminium.	154
Figure 108. Comparaison des spectres de pertes d'énergie et de la dérivée des spectres de l'argent et de l'aluminium à l'état initial.....	156
Figure 109. Spectres de pertes d'énergie de l'échantillon d'aluminium normalisé par rapport à l'intensité du pic d'électrons rétrodiffusés élastiques pour l'état initial et après les étapes d'érosion n° 1 à 10	157
Figure 110. Comparaison entre le spectre de pertes d'énergie après la 10 ^{ème} étape et celui acquis par Stara sur de l'alumine naturelle.	158
Figure 111. Spectres de pertes d'énergie de l'échantillon d'aluminium normalisé par rapport à l'intensité du pic d'électrons rétrodiffusés élastiques pour l'état initial et après les étapes d'érosion n° 10 à 14	159
Figure 112. Evolution du spectre de pertes d'énergie d'Al pour trois étapes du protocole. E=1989eV. Spectres bruts.....	159
Figure 113. Comparaison du spectre en énergie acquis sur l'échantillon d'aluminium nettoyé (14 ^{ème} étape) et les spectres acquis sur de l'aluminium pur par Tougaard et Paparazzo....	160
Figure 114. Comparaison du spectre de pertes d'énergie acquis sur l'échantillon d'aluminium nettoyé (14 ^{ème} étape) et du spectre calculé sur de l'aluminium pur Roupie 2012	161
Figure 115. Comparaison des spectres d'émission de l'aluminium à 20 eV (gauche) et 40 eV (droite) pour trois étapes du protocole. Les spectres sont normalisés par rapport à l'intensité du pic élastique	162
Figure 116. Spectre d'émission des échantillons d'aluminium et d'argent pour une énergie d'incidence de 40 eV à l'état initial (gauche) et à l'état final (droite)	163
Figure 117. Comparaison des ratios entre électrons rétrodiffusés élastiques et électrons secondaires additionnés aux électrons rétrodiffusés inélastiques en fonction de l'énergie incidente à partir des spectres d'émission acquis expérimentalement et calculés par Pierron [75], respectivement sur de l'aluminium nettoyé et pur	165
Figure 118. Courbes de rendement d'émission de l'argent à l'état initial ajustées avec le modèle d'Agarwal [110].....	171
Figure 119. Courbes de rendement d'émission de l'argent à l'état initial ajustées avec le modèle d'Agarwal [110] focalisé sur E _{c1}	172

Figure 120. Courbes de rendement d'émission de l'argent à l'état final ajustées avec le modèle d'Agarwal [110].....	173
Figure 121. Courbes de rendement d'émission de l'aluminium à l'état initial ajustées avec le modèle d'Agarwal [110].....	174
Figure 122. Courbes de rendement d'émission de l'aluminium à l'état final ajustées avec le modèle d'Agarwal [110].....	175
Figure 123. Estimation du seuil de déclenchement du Multipactor en fonction d' E_{cl} calculé par Fil [12]avec le logiciel Spark3D [111].....	176
Figure 124. Evolution du premier point de cross-over au cours du protocole en parallèle des rendements d'émission à 300 et 1200eV	177

Table des Tableaux

Tableau 1. Epaisseur de l'échantillon d'argent décapée en fonction des temps d'irradiation ionique pour une énergie de 1keV.	89
Tableau 2. Epaisseur de l'échantillon d'aluminium décapée en fonction des temps d'irradiation ionique pour une énergie de 1keV.	89
Tableau 3. Valeur d'E1, E_{\max} et EEY_{\max} pour l'argent en fonction de l'angle d'incidence avant et après le protocole.	112
Tableau 4. Valeur de Ra et de PV pour la face irradiée de l'échantillon d'argent avant le protocole d'érosion	115
Tableau 5. Valeur de Ra et de PV pour la face irradiée de l'échantillon d'argent après le protocole d'érosion	116
Tableau 6. Comparaison des valeurs de pic en perte d'énergie (eV) de l'argent nettoyé avec les résultats de la littérature	123
Tableau 7. Valeur d'E1, E_{\max} et EEY_{\max} pour l'aluminium en fonction de l'angle d'incidence avant et après le protocole.	150
Tableau 8. Valeur de Ra et de PV pour la face non irradiée de l'échantillon d'aluminium	153
Tableau 9. Valeur de Ra et de PV pour la face irradiée de l'échantillon d'aluminium après le protocole d'érosion	154
Tableau 10. Valeurs des paramètres du modèle d'Agarwal pour ajuster les courbes de rendement sur l'échantillon d'argent	171
Tableau 11. Valeurs des paramètres du modèle d'Agarwal pour ajuster les courbes de rendement l'échantillon d'aluminium.....	174